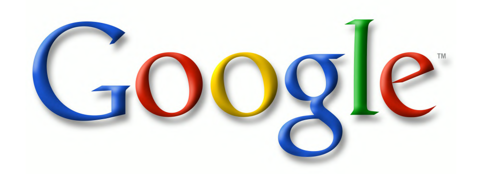







Journal







JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1842.

ERSTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

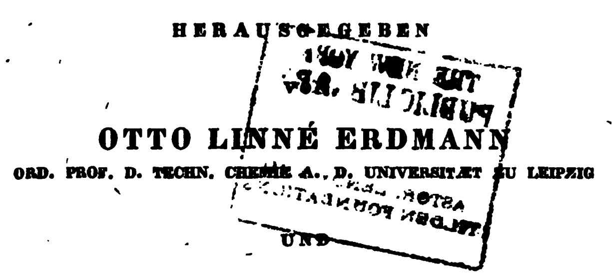
JOURNAL

FÜR

RAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN



VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

PRIVATDOCENT A. D. UNIVERSITÆT U. LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

FÜNF UND ZWANZIGSTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ARTUS, BÖTTGER, BROMEIS, BRUECKE, HERMANN, HOCHSTETTER, KERSTEN, LEHMANN, LEUCHS, MEISSNER, SCHÜTZ, STEINBERG, SUCKOW, VENTZKE, VOGEL, WÖHLER, ZINCKEN.

LEIPZIG 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des fünf und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes und viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Ueber menschlichen Harn in gesundem und krankhaftem Zustande.

Von

Dr. C. G. LEHMANN.

Die chemische Constitution des Harns hat von jeher die Aufmerksamkeit der Chemiker sowohl als der Physiologen und Aerzte vielfach beschäftigt; allein so häufig auch Analysen des Harns in gesundem und krankhaftem Zustande angestellt und so genau auch einzelne seiner Bestandtheile nach verschiedenen Richtungen hin selbst von den Koryphäen der Chemie untersucht worden sind, so stehen doch die Ergebnisse jener Bemühungen in physiologischer und pathologischer Beziehung immer noch zu vereinzelt da, als dass der Physiolog und Arzt daraus viel für die Wissenschaft des generellen Lebens gewonnen hätte. Dem Physiologen sind die Analysen des Harns meist nur nackte Zahlenresultate, aus denen er wegen Mangel an Vergleichung der wechselnden Verhältnisse der excernirten Bestandtheile keine allgemeineren Schlüsse für die Nierenfunction, so wie für die allgemeine thierische Oekonomie ziehen kann. Der Arzt, der zuweilen einen nicht geringen Werth auf das Verhalten des Urins eines Kranken legt, weiss durch die chemischen Untersuchungen nicht viel mehr, als dass der Harn unter noch nicht hinlänglich eruirten Verhältnissen eiweisshaltig wird, dass derselbe unerklärlicher Weise manchmal Zucker enthält und in gewissen Stadien acuter Krankheiten Harnsäuresedimente absetzt.

Um die chemischen Untersuchungen des Harns dem Physiologen und Arzte brauchbarer zu machen, ist es gewiss erforderlich, dass zuvor an einer und derselben Person im gesunden Zustande bei geregelter Diät die in bestimmten Zeiten excernirten Quantitäten Harns, das Verhältniss der festen Bestandtheile zu der Flüssigkeit und die relativen Proportionen der Bestandtheile unter einander durch eine grössere Anzahl von Analysen genau bestimmt würden. Diess erscheint nicht nur nothwendig, damit man die normalen Verhältnisse genau kenne, sondern damit auch nicht individuelle Verschiedenheiten zu falschen Schlüssen und Irrthümern verleiten. Welche Verschiedenheiten z. B. schon allein durch die Individualität bedingt werden, davon liefert der Verfasser selbst ein sprechendes Beispiel; man wird nämlich aus den unten angeführten Analysen seines eignen Harns ersehen, dass derselbe weit mehr Harnstoff im Durchschnitt enthält, als man nur irgend in Harnanalysen angegeben findet *). Auf die Bestimmung des völlig normalen Harns bezieht sich daher die erste Reihe der hier mitgetheilten Versuche und Beobachtungen.

Eine zweite Reihe von Fragen, welche ich durch die folgenden Versuche zu beantworten strebte, betraf die Veränderungen, welche der Harn unter gewissen, rein physiologischen Verhältnissen und Bedingungen erleidet. Hierher gehört z. B. das Studium des Einflusses, den verschiedene Nahrungsmittel, starke körperliche Anstrengungen, die Schwangerschaft u. dgl. auf die Constitution des Harns äussern.

Eine dritte Reihe von Untersuchungen bezieht sich auf die mannigfachen Veränderungen, welchen der Harn in verschiedenen acuten und chronischen Krankheiten unterworfen ist.

Beobachtungen über das chemische Verhalten des Harns und über einige Untersuchungsmethoden.

Es ist eine bekannte Sache, dass der Chemiker bei Untersuchung aller pflanzlichen und thierischen Flüssigkeiten auf die leichte *Zersetzbarkeit* derselben stets Rücksicht nehmen muss.

*) Ausser in den Untersuchungen Lecanu's, die mir leider erst vor wenigen Tagen zu Gesicht gekommen. *Journ. de Pharm. T. XXV. Dec. 1839.*

Der normale Harn gehört nun zwar keineswegs zu den thierischen Flüssigkeiten, die sich äusserst schnell zersetzen; allein da seine Zersetzung, wenn sie auch erst begonnen, sich immer mit auf einen seiner Hauptbestandtheile, auf den Harnstoff, erstreckt, so schien es nicht unwichtig, das Verhalten des Harns bei Einwirkung der gewöhnlichen atmosphärischen Agentien sowohl, als unter dem Einflusse einer höhern Temperatur zu untersuchen.

Kleinere Quantitäten eines bei gemischter Kost gelassenen Morgenharns (20—30 Gr.) wurden in nur durch Papier gegen Staub geschützten Gefässen bei einer Temperatur von 12—18° C. so lange stehen gelassen, bis sie alkalische Reaction zeigten. Bei 11 Proben trat die alkalische Reaction nach 72—84 Stunden ein, bei 6 Proben nach 60 Stunden, bei 4 Proben nach 96 Stunden, bei 4 Proben nach 48 Stunden und bei 3 Proben nach 24—36 Stunden. Der während der Tageszeit gelassene Harn zersetzte sich meist schon nach 36—48 Stunden. Dass es blos die grössere Verdünnung dieses Harns war, welche die Zersetzung beförderte, geht aus folgenden 3 Versuchen hervor. Der eines Morgens gelassene Harn wurde in 2 Theile getheilt, von welchen der eine mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde; beide Proben wurden, wie oben, sich selbst überlassen; der unverdünnte Harn zeigte nach 4 Tagen alkalische Reaction, der verdünnte dagegen schon nach 50 Stunden; ein ganz ähnliches Resultat wurde in zwei anderen, auf gleiche Weise angestellten Versuchen erhalten. Dass im Allgemeinen ein verdünnterer Harn sich leichter zersetze als ein concentrirterer, geht auch zum Theil daraus hervor, dass der von mir während einer dreiwöchentlichen animalischen Kost gelassene concentrirtere Harn sich stets länger als 5 Tage bei einer Temperatur von 15—21° erhielt, während der während einer pflanzlichen Kost excernirte Harn, der weit ärmer an festen Bestandtheilen war, sich schon nach 36—48 Stunden zu zersetzen anfing. Doch eben diese letzteren Beobachtungen leiteten mich noch auf einen andern Grund der leichtern Zersetzbarkeit manchen Harns; dieselbe hängt nämlich gewiss auch zum Theil von dem farbigen Extractivstoffe des Harns ab, denn im Allgemeinen fand ich, dass ein tingirterer Harn sich leichter zersetze als ein weniger tingirter; so waren die oben erwähnten

drei Proben des sich am schnellsten zersetzenden Harns mehr gelbroth und braunröthlich gefärbt, während die anderen Proben lichter gefärbt, bernsteingelb waren. Der bei der animalischen Kost excernirte Harn war ganz licht bernsteingelb und lieferte mit Salpetersäure sehr weissen salpetersauren Harnstoff, während der bei vegetabilischer Kost gelassene Harn röthlichgelb und der bei dreitägigem Genuss von stickstofffreien Nahrungsmitteln ausgeschiedene Harn fast braunroth gefärbt war und schon nach 12 Stunden alkalisch reagirte.

Bemerkenswerth ist, dass der Harn nicht eben sehr allmählig an freier Säure verlor, sondern dass in den ersten Tagen der Gehalt des Harns an freier Säure sich ziemlich gleich blieb, bis mit einem Male die Säure abnahm und nun sehr bald ganz verschwand.

Ueber 1000 Gran wurden sich selbst überlassen, nachdem gefunden worden war, dass 21,235 Gr. einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron zur Sättigung der freien Säure von 100 Gr. dieses Harns nothwendig seien; bis nach 83 Stunden waren immer zur Sättigung einer gleichen Quantität Harns 19—21 Gr. jener Lösung erforderlich, nach 90 St. 17,762 Gr., nach 97 St. 13,163 Gr., nach 99 St. 10,014 Gr., nach 103 St. 4,68 Gr., nach 109 St. war bereits schwach alkalische Reaction eingetreten. Schon durch Anwendung von Reagenzpapieren kann man sich von der zuweilen mit einem Male eintretenden Umwandlung des Harnstoffes überzeugen; ich sage des Harnstoffes, weil das Auftreten der alkalischen Reaction doch hauptsächlich von Zersetzung des Harnstoffes herrührt, während es gewiss ein anderer Stoff ist, dessen vorher schon eingeleitete Zersetzung den Harnstoff zur Zerlegung in Ammoniak und Kohlensäure disponirt. Dass dieser den Harnstoff zur Zersetzung disponirende Stoff hauptsächlich der farbige Extractivstoff ist, geht theils aus dem Obigen, theils aus den unten angeführten Eigenschaften dieses Pigments hervor. In Krankheiten sieht man den Harn oft schon nach wenigen Stunden alkalisch werden; solcher Harn ist entweder sehr tingirt oder er enthält geringe Mengen von Eiweiss; einen Harn, der grössere Mengen Eiweiss enthält, fand ich stets alsbald, nachdem er gelassen worden war, alkalisch; doch wird im letztern Falle, der bei allgemeiner Zerrüttung der thierischen Oekonomie stattfindet, der

Harn wohl von den Nieren selbst alkalisch excernirt; wenigstens scheint mir diess daraus hervorzugehen, dass bei Rückenmarksverletzungen, wo Paralyse der Extremitäten und der Harnwerkzeuge mit *Incontinentia urinae* eingetreten ist, jeder abgehende Tropfen Harn alkalisch reagirt und mit Säuren aufbraust.

Im *Diabetes mellitus* wird ein vollkommen neutraler Harn excernirt, der, wie unten weiter gezeigt wird, mehr oder weniger schnell sauer zu reagiren anfängt.

Sehr wichtig für die chemische Untersuchung des Harns ist unstreitig die Frage, wie der Harn beim Verdunsten durch *Wärme* sich rücksichtlich seiner *Zersetzbarkeit* verhält, und auf welche Weise sich der Harn am besten, ohne zersetzt zu werden, verdunsten lässt? Im Allgemeinen verhält sich der Harn in höherer Temperatur wie bei längerem Stehen an der Luft, indessen bedingt hier doch die Wärme einige Modificationen. Erhitzte ich Harn bis zum Sieden im Sandbade, so wurde derselbe zwar nicht alsbald alkalisch, allein immer enthielt das in einer Vorlage aufgesammelte Wasser ziemlich viel kohlensaures Ammoniak. Dass bei der alkalischen Reaction des Destillats der zu verdampfende Harn immer noch Lakmus röthete, lässt sich nicht füglich anders erklären als dadurch, dass das im Harn enthaltene phosphorsaure Natron-Ammoniak sein Ammoniak verliert und selbst sauer wird; der Harn wird nun aber nicht etwa dadurch alkalisch, dass das gebildete saure phosphorsaure Natron auf den Harnstoff einwirkt (denn man kann das saure Natronphosphat und selbst freie Phosphorsäure so lange mit Harnstofflösung kochen als man will, immer wird der Harnstoff unzersetzt bleiben), sondern ganz einfach dadurch dass der Harnstoff, da er hier in verdünnter Lösung ist, sich, wie bekannt, zersetzt.

Wird Harn in freier Luft bei einer Temperatur zwischen 50 und 80° C. verdunstet, so wird der Harn, wenn er bis zur Sirupsconsistenz verdunstet ist, in der Regel zwar nicht alkalisch, doch hat er einen Theil seiner freien Säure verloren. 200 Gr. Harn, dessen freie Säure, wie durch einen besondern Versuch bestimmt worden war, von 36,46 Gr. einer Lösung kohlensauren Natrons gesättigt wurde, enthielten nach dem Verdunsten bei 55—63° C. nur noch so viel freie Säure, dass dieselbe durch 17,88 Gr. derselben Natronlösung neutralisirt wurde. Bei einem

andern Versuche enthielt derselbe Harn (153 Gr.) vor dem Verdunsten bei circa 50° so viel freie Säure, dass zu deren Sättigung 28,53 Gr. jener Alkalilösung nöthig waren, während zur Sättigung des Verdunstungsrückstandes schon 9,813 Gr. derselben Lösung hinreichten.

Wird der gewöhnliche gesunde Harn im Wasserbade an freier Luft bei 90—100° verdunstet, so verliert er dadurch zwar nur wenig an freier Säure, allein fast immer liess sich doch einiger Verlust durch Anwendung jener verdünnten Natronlösung darthun, und besonders dann, wenn der Harn sehr verdünnt gewesen war. Durch Abdampfen verloren 100 Th. Morgenharn immer so viel freie Säure als durch 1—3 Th. der Natronlösung gesättigt wurde. Wurde den Tag über gelassener Harn verdunstet, nachdem seine freie Säure bestimmt worden war, so war der Säureverlust nach dem Abdampfen immer bedeutender als bei dem concentrirteren Morgenharn. Dieselbe Beobachtung machte ich, wenn ich Morgenharn, dessen Gehalt an freier Säure bestimmt war, zum Theil ohne weiteres eindampfte, zum Theil aber erst mit Wasser verdünnte und dann ganz unter denselben Bedingungen verdunstete.

Hieraus war zu schliessen, dass nicht sowohl die höhere Temperatur als solche auf den Harn einwirke, als vielmehr, dass die längere Dauer des Verdunstens erst einen nachtheiligen Einfluss äussere. Aus dem Grunde beobachtete ich das Verhalten des Harns, wenn er im Wasserbade bei einer nicht ganz bis 100° steigenden Temperatur so verdunstet wurde, dass ein durch Chlorcalcium getrockneter Luftstrom über die Verdunstungsfläche geleitet wurde. In so verdampftem Harn konnte ich in den meisten Fällen nicht den geringsten Verlust freier Säure wahrnehmen. Hieraus geht deutlich hervor, dass eine Wärme von 95—100° nur auf die Dauer von nachtheiligem Einflusse auf den zu verdunstenden Harn ist. Deshalb concentrire ich den Harn so wie die meisten anderen organischen Flüssigkeiten in einer tubulirten Retorte mit tubulirter Vorlage so, dass stets ein trockner Luftstrom die Wasserdämpfe in die Vorlage fortführt, deren Tubulus mit einem sich entleerenden Gefäss durch eine Glasröhre luftdicht in Verbindung steht. Um die Summe der festen Bestandtheile eines Harns zu bestimmen, liess ich immer eine kleinere Quantität Harn (10—30 Gr.) in dem bekannten

Liebig'schen Austrocknungsapparate verdunsten, wobei man ganz sicher sein kann, in kurzer Zeit die festen Bestandtheile völlig unzersetzt zu erhalten. Bei leichter zersetzbaren Flüssigkeiten, z. B. Galle, Speichel, Magensaft, liess ich anstatt trockner Luft trocknes Wasserstoffgas über die Verdunstungsfläche streichen und wandte bei grösseren Mengen zu verdunstender Flüssigkeiten eine Retorte mit ähnlicher Construction wie der Liebig'sche Austrocknungsapparat an.

Eine andere Frage war noch die, ob nicht vielleicht krankhafter Harn sich zuweilen leichter beim Verdunsten zersetze als gesunder. Im Allgemeinen muss ich diese Frage verneinen; sobald die Flüssigkeit auf die eben beschriebene Weise verdunstet wurde, fand ich bei saurem Harn weder eine merkliche Verminderung der freien Säure, noch eine bedeutende Veränderung der Farbe des Harns. Aus dem Verhalten des Harns beim Stehen an der Luft geht hervor, dass der farbige Extractivstoff des Harns oder etwaiger Eiweissgehalt die Zersetzung besonders leicht einleite und dem Harn als wahrhafte Hefe diene; allein selbst bei dieser Abdampfungsweise, wo der Harn mit so viel Luft in Berührung kommt, wird der so leicht oxydirbare Harnfarbstoff wenigstens nicht in der Art verändert, dass er nachtheilig auf den Harnstoff einwirkte. Dass das Eiweiss hier nicht so zersetzend wirken könne wie bei längerem Stehen des Harns, versteht sich von selbst, da das Eiweiss bei jener Temperatur coagulirt wird und bekanntlich geronnenes Eiweiss weit weniger leicht sich zersetzt und andere Stoffe zur Zersetzung disponirt als nicht geronnenes. Alkalischer oder vielmehr ammoniakalischer Harn darf aber ohne Neutralisation des Alkali's durchaus nicht verdunstet werden; solcher Harn erleidet keine bemerkbare Veränderung, wenn man ihn vor dem Verdunsten mit Schwefelsäure neutralisirt hat. Ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure schadet durchaus nichts, da man Harnstoff mit nicht allzu concentrirter Schwefelsäure kochen kann, ohne dass die geringste Zersetzung des Harnstoffes zu befürchten ist. Der eigenthümliche Schleim bei gewissen Leiden der Schleimhaut der Harnblase, welcher dem Harn so schnell alkalische Reaction ertheilt, verliert durch Abdampfen seine nachtheilige Einwirkung auf die Harnbestandtheile und bedingt in so hoher Temperatur in keiner Weise eine Zersetzung.

Bei der Analyse organischer Flüssigkeiten würde man häufig sehr unrecht thun, wollte man aus einer und derselben Quantität des Untersuchungsobjects, wie meist bei Mineralanalysen, alle einzelnen Bestandtheile quantitativ bestimmen. Das bei einem solchen Verfahren nöthige Auflösen in verschiedenen Menstruen und öfter wiederholte Abdampfen, so wie überhaupt auch die längere Dauer der Einwirkung äusserer Agentien, müssen unvermeidlich Zersetzung und besonders Bildung sogenannter Extractivstoffe mit sich führen. Diess gilt aber insbesondere vom Harn, bei welchem zwar ein vorsichtig geleitetes Abdampfen, wie wir gesehen haben, durchaus nichts schadet, der aber gewisse Bestandtheile enthält, welche bei längerer Einwirkung der Luft, der Wärme und nicht ganz indifferenter Lösungsmittel sich nicht nur selbst zersetzen, sondern auch andere, weniger wandelbare Bestandtheile des Harns mit in die Zersetzung fortreissen. Da nun besonders einzelne Substanzen des Harns sich ohne weiteres Abdampfen ausscheiden lassen, so wurden zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Stoffe immer besondere Harnquantitäten verwandt, so dass z. B. aus einer gewissen Menge Harn die Milchsäure, aus einer andern der Harnstoff und die Harnsäure, aus einer dritten der wässrige Extractivstoff u. s. w. quantitativ eruirt wurden. Diese Methode hat den Vortheil, dass eine der Specialanalysen immer durch die andere controlirt wird und dass ein etwa verdächtig gewordener Versuch rücksichtlich der Bestimmung eines einzelnen Stoffes leicht wiederholt werden kann.

Von diesem Gesichtspuncte ausgehend, bestimmte ich nach Eruirung des festen Harnrückstandes durch eine besondere Probe zunächst den Gehalt des Harns an Harnstoff und Harnsäure, ohne alle Rücksicht auf andere Bestandtheile. Nach vielfachen Versuchen, den *Harnstoff* genau und schnell quantitativ zu bestimmen, bin ich doch auf folgende Methode zurückgekommen:

Der frische Harn wird bis auf $\frac{1}{7}$—$\frac{1}{9}$ seines Volumens nach der oben angegebenen Abdampfungsweise concentrirt; die sirupöse Flüssigkeit wird noch warm aus der Retorte in das Vierfache ihres Volumens Alkohol von 93 p. C. gegossen und die Retorte mit Alkohol nachgespült; die alkoholische Flüssigkeit bleibt wenigstens eine Stunde lang auf dem Niederschlage stehen, damit sich alles in Alkohol Unlösliche gehörig aus-

scheiden und absetzen könne. Die Lösung wird darauf filtrirt und der Rückstand auf dem Filter so lange mit Alkohol von derselben Stärke ausgewaschen, bis derselbe möglichst entfärbt ist (in krankhaftem Harn adhärirt der Harnsäure häufig ein Pigment, welches sich durch Alkohol nicht auswaschen lässt). Die alkoholische Lösung wird nun bis auf $^1/_4$ oder $^1/_5$ ihres Volumens abgedampft, in kaltem Wasser abgekühlt und allmählig mit $1^1/_2$ Vol. Salpetersäure von 1,322 spec. Gewicht versetzt; hiernach scheidet sich aller Harnstoff aus, sobald man nur die Vorsicht beobachtet, das Gemisch noch einige Zeit in kaltem Wasser stehen zu lassen. Der salpetersaure Harnstoff wird dann wie gewöhnlich behandelt, d. h. auf einem Filter gesammelt und nach hinlänglichem Abtröpfeln der Flüssigkeit zwischen Fliesspapier und Ziegelsteinen ausgepresst. Dieser salpetersaure Harnstoff ist aber fast immer noch sehr gefärbt und enthält noch Salze; um diese Verunreinigungen zu entfernen und sie nicht beim Abwägen mit in Anschlag bringen zu müssen, habe ich es am besten gefunden, den Harnstoff vom trocknen Filter möglichst zu entfernen und dieses mit etwas lauem Wasser auszuwaschen; dem salpetersauren Harnstoff wird dann noch so viel laues Wasser nebst dem Auswaschwasser zugesetzt, dass er sich auflöst; die nicht abgekühlte Lösung wird nun mit dem halben Volumen Salpetersäure von der erwähnten Stärke versetzt und nun erst abgekühlt und kalt stehen gelassen. Auf diesem Wege vertheilt man nicht nur noch mehr die Salze, so dass sie beim spätern Abwägen gar nicht in Anschlag zu bringen sind, sondern der färbende Stoff wird auch theils zerstört, theils in der Salpetersäure suspendirt erhalten. Der salpetersaure Harnstoff wird dann von Neuem auf ein abgewogenes Filter gegeben, ausgepresst und getrocknet. Einen Verlust an Harnstoff hat man nach dieser Methode, den salpetersauren Harnstoff möglichst rein zu bestimmen, keineswegs zu befürchten, sobald man nur gehörig abkühlt und die Salpetersäure mit dem ausgeschiedenen Harnstoff hinlänglich lange in Berührung lässt. Wiederholte Versuche zeigten, dass der auf erwähnte Weise gereinigte salpetersaure Harnstoff nur wenig leichter war als der unmittelbar aus dem alkoholischen Extract gefällte Harnstoff; auch fand ich in der von dem gereinigten Harnstoffnitrat abfiltrirten Salpetersäure nach Sättigung derselben mit kohlensau-

rem Baryt und Extraction des Abdampfungsrückstandes mit Alkohol kaum Spuren von Harnstoff.

Zur genauern Bestimmung des Harnstoffes versuchte ich, die Basen aus dem alkoholischen Harnextracte zuvor mittelst Schwefelsäure zu fällen und darauf nach dem Verdunsten mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, damit der Harnstoff möglichst frei von Salzen erhalten werde; allein durch die Einwirkung der Schwefelsäure bildete sich aus dem in Alkohol löslichen Extractivstoffe jener widrig riechende schwarzbraune Stoff, welcher dem Harnstoff so hartnäckig anhing, dass er von diesem nicht getrennt werden konnte, ohne dass ein Theil Harnstoff für die quantitative Bestimmung verloren ging. Dagegen ist aber ein Verlust an Harnstoff durch die blosse Einwirkung der Schwefelsäure keineswegs zu befürchten, denn selbst wenn ich eine concentrirte Harnstofflösung mit einigen Tropfen des zweiten Schwefelsäurehydrats längere Zeit kochte, blieb der Harnstoff völlig unzersetzt, was sich am leichtesten durch Zusatz von Alkohol darthun lässt; dieser schlägt nämlich, wie bekannt, das schwefelsaure Ammoniak nieder, nicht aber den schwefelsauren Harnstoff.

Theils um im Allgemeinen das Verhalten von Harnstofflösungen gegen Salpetersäure zu studiren, theils um darauf eine schnelle, wenn auch nur ungefähre quantitative Bestimmung des Harnstoffgehaltes einer Flüssigkeit zu gründen, stellte ich folgende Versuche an:

a) 2,160 Gr. Harnstoff wurden in 22,780 Gr. Wasser aufgelöst und mit einem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,322 spec. Gew. versetzt; alsbald schieden sich glänzend weisse Schuppen salpetersauren Harnstoffes aus, ohne dass künstliche Abkühlung nöthig gewesen wäre; 8,66 p.C. Harnstoff werden daher in einer Flüssigkeit durch Zusatz von Salpetersäure ohne weiteres erkannt.

b) 1,885 Gr. Harnstoff wurden in 28,605 Gr. Wasser gelöst und dann ein gleiches Volumen Salpetersäure hinzugefügt; schon bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich allmählig die fraglichen Krystalle aus. Hiernach werden noch 6,182 p.C. Harnstoff in einer Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur durch Salpetersäure erkannt.

c) 1,729 Gr. Harnstoff, in 35,309 Gr. Wasser aufgelöst,

fingen auf Zusatz eines gleichen Volumens Salpetersäure nach Verlauf von 40—45 Minuten an, bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle auszuscheiden; bei künstlicher Abkühlung bis auf 8° C. schieden sich noch mehr Krystalle aus. 4,667 p.C. Harnstoff werden somit durch Salpetersäure noch recht deutlich erkannt.

d) 1,570 Gr. Harnstoff, in 37,665 Gr. Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt, lieferten bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden eine grosse Menge Krystalle. Ein anderer Theil derselben Lösung von Harnstoff wurde mit etwas weniger als dem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt, schied aber selbst nach 24 Stunden keine Krystalle ab, dieselben erschienen jedoch, als die Flüssigkeit bis 0° abgekühlt worden war. 4,001 p.C. Harnstoff in einer Flüssigkeit lassen sich hiernach bei hinlänglichem Zusatz von Salpetersäure noch recht gut erkennen.

e) 1,089 Gr. Harnstoff, in 27,676 Gr. Wasser gelöst und mit einem gleichen Volumen Salpetersäure gemischt, setzten nach wenigen Stunden (während der Nacht) bei 12—14° C. eine Menge strahliger Krystallblätter ab; ein stärkerer Zusatz von Salpetersäure zu der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit bewirkte das Entstehen neuer Krystalle *); aus der von diesen letzten Krystallen abgegossenen Flüssigkeit konnten durch Abkühlen bis auf 0° nur noch wenig dünne Blättchen erhalten werden. Hieraus folgt, dass 3,785 p.C. Harnstoff in einer Flüssigkeit sich noch recht gut durch Salpetersäure erkennen lassen.

f) 0,89 Gr. Harnstoff wurden in 25,947 Gr. Wasser gelöst und bei +13° C. mit einem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt; nach länger als 24 Stunden setzte sich eine höchst geringe Menge kleiner Krystallblätter ab; durch Abkühlen der Flüssigkeit wurden noch eine Menge Krystalle ausgeschieden, aber mehr noch durch reichlichen Zusatz von Salpetersäure. Die ursprünglich angewandte Flüssigkeit enthielt 3,316 p.C. Harnstoff.

---

*) Ich lese, dass Lecanu den Gebrauch überschüssiger Salpetersäure widerräth, weil er dabei ein lebhaftes Aufbrausen und Zersetzung des Harnstoffes bemerkt hat; dieses Aufbrausen habe ich nie bemerkt, selbst wenn ich bei gewöhnlicher Temperatur grössere Mengen Salpetersäure zur Harnstofflösung setzte.

g) 1,125 Gr. Harnstoff, in 29,198 Gr. Wasser gelöst und mit einem gleichen Volumen Salpetersäure gemischt, schieden bei 9° C. nach Verlauf einer Stunde ziemlich viel Krystalle ab; der Flüssigkeit ward dann noch das halbe Volumen Salpetersäure zugesetzt, worauf sich noch einige Krystalle ablagerten; als ich die Flüssigkeit bis 0° abkühlte, wurde eine neue Anzahl Krystalle abgelagert. Die von diesen Krystallen abfiltrirte und bis 0° erkaltete Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Abdampfen nur eine Spur Harnstoff. 3,710 p.C. Harnstoff können demnach aus einer Lösung durch das doppelte Volumen Salpetersäure, Abkühlen bis 0° und Stehenlassen noch ziemlich genau quantitativ bestimmt werden.

h) 0,892 Gr. Harnstoff wurden in 63,551 Gr. Wasser aufgelöst; ein Theil hiervon wurde mit dem doppelten Volumen Salpetersäure versetzt und bei 8° in einem cylindrischen Gefässe stehen gelassen; ein anderer Theil wurde auf ein Uhrgläschen gegeben und mit Salpetersäure übergossen. In dem Cylinder zeigten sich selbst nach 3 Tagen noch keine Krystalle, die selbst beim Abkühlen bis 0° nicht erschienen. In dem Uhrgläschen hatten sich schon nach 24 Stunden am Rande der Flüssigkeit Schuppen abgesetzt. 1,386 p.C. Harnstoff lassen sich daher nur durch die leichte Efflorescenz der salpetersauren Verbindung entdecken.

i) 0,807 Gr. Harnstoff, in 80,370 Gr. Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt, gaben erst nach 3 Tagen, nachdem ungefähr $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit verdunstet war, auf einem Uhrgläschen eine Efflorescenz salpetersauren Harnstoffes. Hiernach würde sich 1 p.C. (nach dem Versuche 0,994 p.C.) Harnstoff in einer Lösung nicht füglich durch Anwendung von Salpetersäure ohne vorherige Concentration bestimmen lassen.

Der Harnstoff wurde aus dem salpetersauren Harnstoffe berechnet, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Nitrat sich im Wasserbade bei einem gleichzeitigen Strome trockner Luft ohne Bildung von salpetersaurem Ammoniak trocknen lasse und dann kein Wasser mehr gebunden enthalte. Hiernach war der

salpetersaure Harnstoff als zusammengesetzt anzusehen aus 52,78 Th. Harnstoff und 47,22 Th. Salpetersäure.

Eine Lösung ganz reinen Harnstoffes ward mit Salpetersäure gefällt; das salpetersaure Salz, um es von anhängender Salpetersäure zu befreien, auf ein Filter gebracht, mehrmals mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet. Um mich zu überzeugen, dass sich in der Hitze kein Ammoniaksalz gebildet hatte, ward ein Theil des trocknen Salzes in Alkohol aufgelöst, vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt und stehen gelassen, es schieden sich aber keine Flocken eines schwefelsauren Salzes ab. 3,187 Gr. des trocknen Salzes wurden in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt digerirt, die filtrirte Flüssigkeit abgedampft und mit Alkohol von 93 p.C. ausgezogen; auf diese Weise erhielt ich 1,687 Gr. Harnstoff und 3,616 salpetersauren Baryt, welcher 1,498 Gr. Salpetersäure enthält.

		p. C.	At.	Ber.
Harnstoff	1,687	52,93	1	52,78
Salpetersäure	1,498	47,00	1	47,22.

Die quantitative Bestimmung der *Harnsäure* wurde meist aus demselben Harnextracte bestimmt, aus welchem durch Alkohol Harnstoff, Extractivstoffe und einige Salze entfernt worden waren. Der in Alkohol unlösliche Rückstand ward nicht erst mit Wasser ausgewaschen, damit sich nicht etwas Harnsäure in demselben auflöse, sondern unmittelbar mit Salzsäure, welche nur den Harnblasenschleim mit der Harnsäure ungelöst lässt. Die letztere Säure wurde durch verdünnte Kalilauge vom Schleime getrennt und aus der Kalilösung durch Salzsäure, Essigsäure oder Salmiak gefällt; die Harnsäure oder das harnsaure Ammoniak wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und ihr Gewicht bestimmt. In der Regel fällte ich die Harnsäure aus der Kalilösung nicht durch Salzsäure, sondern durch Essigsäure oder Salmiak, und zwar aus dem Grunde, weil durch Salzsäure der mit der Harnsäure vom Kali aufgelöste Schleim zugleich mit gefällt wird. Man erhält dann ein Plus von Harnsäure und sehr wenig Schleim *), wenn man blos den von

*) Deshalb hat auch wohl Lecanu so äusserst geringe Mengen Schleim im Harn gefunden.

Kali nicht gelösten Theil als Schleim in Anschlag bringt. Dass die Harnsäure von Essigsäure aus der Kalilösung vollständig gefällt werde, hat mich der directe Versuch gelehrt. Ich löste 2,356 Gr. reine Harnsäure in verdünnter Kalilauge auf, fällte die Lösung mit Essigsäure, liess die Flüssigkeit einige Zeit stehen, filtrirte und süsste mit essigsäurehaltigem Wasser aus; der Präcipitat wog getrocknet 2,353 Gr.; die durchfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft und in Alkohol gelöst, nur einige Flocken blieben ungelöst. Hierbei muss ich aber bemerken, dass bei der quantitativen Bestimmung der Harnsäure immer zwei Puncte zu beachten sind, nämlich 1) dass die Essigsäure zu heisser Lösung von harnsaurem Kali gesetzt werde, weil, wie es scheint, die beim Erkalten vor sich gehende krystallinische Ablagerung der Harnsäure erst eine vollständige Ausscheidung derselben bedingt, und 2) dass man mit kaltem und säurehaltigem Wasser aussüsse, weil sich sonst etwas Harnsäure wieder auflösen würde. Setzt man zu schleimhaltiger Kalilösung Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction, so wird der Schleim nicht mit gefällt; ich pflegte daher den mit in die Lösung des Kali's übergegangenen *Schleim* so zu bestimmen, dass ich nach Entfernung der Harnsäure die Lösung des essigsauren Kali's stark eindunstete und dann Alkohol zusetzte; das Unlösliche wurde als Schleim bestimmt. Da nach eben angegebener Methode die Harnsäure von Salzen und Extractivstoffen durch verdünnte Salzsäure getrennt worden war, so konnte der Rückstand nichts als Schleim sein; die essigsaure Lösung wurde durch Blutlaugensalz gefällt; Harnsäure enthielt er nicht, da Salpetersäure damit nicht die bekannte Reaction auf Harnsäure gab.

Zur Fällung der Harnsäure aus der Kalilösung wandte ich ebenfalls wegen des Schleims oft Salmiak an; ich überzeugte mich nämlich, dass Salmiak die Harnsäure nicht nur vollständig ausfällt, wenn man das Gemisch nur genügend lange stehen lässt, ehe man filtrirt, sondern auch, dass der Schleim durch das freiwerdende Ammoniak in Lösung erhalten wird. Die vom harnsauren Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit wurde vorsichtig zur Trockne verdampft und mit Wasser übergossen, ohne umzurühren; Salmiak und Chlorkalium lösten sich allmählig auf und hinterliessen eine graue flockige, schleimige Masse, in der

durch Salpetersäure keine Spur von Harnsäure entdeckt werden konnte. Indessen zog ich doch gewöhnlich den Gebrauch der Essigsäure vor, da das harnsaure Ammoniak in einigen Versuchen sich schleimhaltig erwies, indem es, mit Essigsäure digerirt, eine durch Blutlaugensalz fällbare Lösung gab.

Um den Gehalt des auf diese Weise präcipitirten harnsauren Ammoniaks an Harnsäure zu bestimmen, wurde aus reinem harnsaurem Kali durch Salmiak bereitetes harnsaures Ammoniak mit Salzsäure und nicht mit Essigsäure digerirt, weil sich dieses Salz nicht eben leicht durch Säuren zerlegen lässt. Erst nach einer Digestion von 24 Stunden und vollkommnem Erkalten wurde das Filtriren vorgenommen, dann mit essigsäurehaltigem Wasser ausgesüsst und der Niederschlag im Wasserbade getrocknet. Das zu den Versuchen verwandte harnsaure Ammoniak liess sich übrigens ohne Aschenrückstand verbrennen. 0,462 Gr. harnsaures Ammoniak gaben nach dieser Behandlungsweise 0,399 Gr. = 86,36 p.C. bei 100° C. getrockneter Harnsäure; 0,554 Gr. desselben Salzes in einem andern Versuche 0,479 Gr. = 86,46 p.C. trockner Harnsäure.

	Gef.		Ber.
$C_{10}H_8N_8O_6$ =	86,36	86,46	86,7
H_8N_2O =	13,64	13,54	13,3.

Merkwürdig ist, dass das blos unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknete harnsaure Ammoniumoxyd nicht noch 1 At. Wasser (und demnach 82,8 p.C. Harnsäure) enthält, oder dass es, da es doch aus stark alkalischer Lösung dargestellt wurde, nicht mit 2 Aeq. Ammoniak verbunden ist.

Einen besondern Werth legte ich bei meinen Analysen des Harns sowohl wie bei denen anderer thierischer Flüssigkeiten auf die quantitative Bestimmung der *Milchsäure*, theils weil gerade dieser Stoff bei den bisherigen Analysen fast ganz vernachlässigt und immer nur den Extractivstoffen beigezählt worden ist, theils weil ich gerade die Milchsäure für eins der wichtigsten Agentien der ganzen thierischen Oekonomie halte *). Um den ganzen Gehalt eines Harns an freier und gebundener Milchsäure zu bestimmen, habe ich unter mehreren anderen Metho-

*) Man vgl. mein Lehrb. d. physiol. Chemie S. 95, 283 u. 326.

den die folgende am besten gefunden und am häufigsten angewandt. Der Harn wurde, wie bei der Harnstoffbestimmung, bis auf $^1/_7$ oder $^1/_8$ seines Volumens abgedampft und der sirupöse Rückstand mit dem Vierfachen seines Volumens Alkohol von 90 p. C. gemischt und filtrirt. Durch den Alkohol wird aber keineswegs alle Milchsäure aus dem Rückstande ausgezogen; es werden dadurch zwar die milchsauren Alkalien und die freie Milchsäure extrahirt, indessen bleibt ein Theil Milchsäure mit einem in Alkohol unlöslichen Extractivstoffe verbunden zurück, so dass das Wasserextract des gesunden Harns stets noch Lakmus röthet. Um nun auch diese Milchsäure bestimmen zu können, wird der mit Alkohol hinlänglich ausgelaugte Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, darauf abgedampft und mit Alkohol extrahirt; dieser löst das nun gebildete milchsaure Ammoniak auf, welches dem alkoholischen Extracte des Harns zugefügt wird. Nachdem der Alkohol des spirituösen Extractes möglichst entfernt worden ist, wird der Rückstand zur Sättigung der freien Milchsäure zunächst mit kohlensaurem Zinkoxydhydrat digerirt und darauf, um die an Alkalien gebundene Michsäure mit Zinkoxyd zu vereinigen, mit essigsaurem Zinkoxyd versetzt. Die zur dicken Sirupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit wird nun von Neuem mit Alkohol ausgezogen; dieser löst Harnstoff, essigsaure Salze, Salmiak und Extractivstoffe auf, hinterlässt aber das milchsaure Zinkoxyd meist als ein grauweisses Pulver; da dieses aber schon beim Erhitzen bis auf 200° C. (wo sich bekanntlich das reine milchsaure Zinkoxyd noch keineswegs zersetzt) sich etwas schwärzt, und da es beim Auflösen in Wasser einige Flocken hinterlässt, so kann die Milchsäure nicht unmittelbar aus dem so erhaltenen milchsauren Salze bestimmt werden; deshalb wurde die Lösung dieses Salzes filtrirt und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt. Trotz alles Aussüssens färbte sich der Niederschlag beim Glühen; um daher durch Reduction und Verflüchtigung des Zinks keinen Verlust zu erleiden, wurde das kohlensaure Zinkoxyd vor dem Glühen mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure befeuchtet und dann erst aus dem geglühten Zinkoxyd die Milchsäure berechnet.

Fast wichtiger noch als die Bestimmung des ganzen Milchsäuregehaltes eines Harns ist es im Allgemeinen, zu wissen,

wie viel freie Milchsäure im Harn enthalten ist. Es liegt auf der Hand, dass ein blosses Sättigen der freien Säure eines Harns mit einer Alkalilösung von bestimmter Concentration keineswegs zur Bestimmung der freien Säure eines Harns verwandt werden kann; denn abgesehen davon, dass es rein unmöglich ist, den vollkommenen Neutralisationspunct selbst aus dem Mittel mehrerer Versuche zu finden, so müsste selbst in dem Falle, dass diess gelänge, das Resultat stets ein falsches sein, ja es könnte, wollte man daran physiologische Folgerungen knüpfen, zu wesentlichen Irrthümern führen. Ich mache z. B. nur darauf aufmerksam, dass man das saure phosphorsaure Natron des Harns, welches namentlich in krankhaftem Harne in sehr verschiedenen Mengen gefunden wird, zum Theil durch eine Alkalilösung mit sättigen würde, und dass dieses Sättigen selbst immer nur theilweise wäre, weil bekanntlich das neutrale phosphorsaure Natron alkalisch reagirt. Da also auf den Gehalt der freien Säure an sich in keiner Hinsicht ein wissenschaftlicher Schluss begründet werden kann, so wandte ich bei meinen Versuchen über die Quantitäten *freier Milchsäure* im Harn folgende, fast überall ausführbare Methode an. Den sauren Harn versetzte ich zunächst mit Chlorbaryum oder salpetersaurem Baryt, bis kein Niederschlag mehr entstand; derselbe wurde sorgfältig mit verdünnter Salzsäure (damit der gefällte phosphorsaure Baryt sich wieder löse) und dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen, hierauf noch mit schwefelsäurehaltigem Wasser gekocht, filtrirt und sein Gewicht bestimmt. Eine andere Quantität Harn wurde mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt so lange digerirt, bis alle saure Reaction verschwunden war; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Essigsäure oder Salzsäure etwas angesäuert und durch Chlorbaryum gefällt; auch dieser Niederschlag wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und dem Gewicht nach bestimmt. Es ist klar, dass die freie, mit Baryt gesättigte Säure nur eine dem Aequivalent entsprechende Menge Schwefelsäure aus dem Harn niederschlagen kann, und dass wir dann um so viel weniger Baryt durch Chlorbaryum aus dem vorher mit kohlensaurem Baryt gesättigten Harn erhalten werden, als der Quantität der freien Milchsäure entspricht; mit einem Worte, die Differenz der beiden Gewichte gefällten schwefelsauren Baryts giebt uns eine

Menge schwefelsauren Baryts, dessen Basis gerade hinreichend gewesen sein würde, um die im Urin enthaltene Milchsäure zu sättigen. Da sich im Harn fast immer mehr Aequivalente Schwefelsäure als Milchsäure befinden, so lässt sich diese Methode in den meisten Fällen ohne weiteres anwenden; hätte man aber Grund, zu glauben, dass mehr Milchsäure- als Schwefelsäureäquivalente im Harn enthalten wären, so brauchte man blos den zu untersuchenden Harn mit einem Alkalisulfat zu versetzen, denselben dann in 2 Theile zu theilen und dann nach vorgeschriebener Weise zu untersuchen. Man sieht, dass bei Anwendung dieser Methode einerseits kein Verlust freier Säure durch etwaiges Abdampfen oder andere Agentien zu befürchten ist, und dass andererseits freie Phosphorsäure oder saures phosphorsaures Natron der genauen Bestimmung der freien Milchsäure keineswegs hinderlich sind.

Den *färbenden Extractivstoff* im Harn würde ich hier gar keiner Erwähnung würdigen, wenn derselbe nicht, wie die unten angeführten Untersuchungen beweisen, von einiger Wichtigkeit für die Physiologie wäre. Da ich in einer spätern Abhandlung meine Beobachtungen über die färbenden Materien des Harns mitzutheilen gedenke, so erwähne ich hier nur, dass der farbige Stoff im gesunden Harn wohl zu unterscheiden ist von den wieder unter sich verschiedenen Pigmenten krankhaften Harns. Das Pigment des gesunden Harns unterscheidet sich von anderen im Harn beobachteten Pigmenten dadurch, dass es sich in Wasser, Alkohol und Aether fast gleich leicht auflöst, nie ganz trocken erhalten werden kann, Lakmus fast immer seines Milchsäuregehaltes wegen röthet, weder durch Gerbsäure noch durch Quecksilberchlorid gefällt wird, nur durch Zink und Salzsäure entfärbt, aber nicht durch Eisenvitriol, Alaun, Alaunerdehydrat, Bleizucker und Bleiessig verändert wird. Von Thierkohle wird es leichter als andere den Harn färbende Materien aufgenommen; an der Luft, durch Säuren, Zinnchlorür und Alkalien, vorzüglich Ammoniak, wird es dunkler braunroth gefärbt, während andere rothe, mehr der Harnsäure anhaftende Stoffe durch Luft und durch verdünnte Säuren meist lichter roth gefärbt werden. Ich muss bemerken, dass diess alles nur von dem unveränderten, aus der Harnblase ausgeschiedenen Farbstoffe gilt, nicht aber von dem beim Erwärmen sich bil-

denden braunen Extractivstoffe. So rein als möglich erhielt ich nämlich diesen Stoff, indem ich Harn gefrieren liess; die vom Eise abgegossene und ausgepresste Flüssigkeit hat eine ganz andere Farbe als der durch Wärme concentrirte Harn; das Pigment ist nicht so schmuzig braunroth, sondern mehr feurig rothgelb; die Lösung wurde unter der Luftpumpe neben grossen Mengen von Chlorcalcium eingedampft, mit möglichst wenig absolutem Alkohol extrahirt, der Harnstoff unter der Luftpumpe zum Krystallisiren gebracht und dann zwischen Fliesspapier ausgepresst. Das Papier wurde mit alkoholhaltigem Aether abgespült und dadurch fast gänzlich entfärbt; der Verdunstungsrückstand wurde endlich, um das Pigment möglichst rein zu erhalten, noch mit gewöhnlichem Aether extrahirt. Es ist schon oben erwähnt worden, dass dieser Stoff es ist, der den Harn so leicht zur Zersetzung disponirt; auf die erwähnte Weise dargestellt, ist er breiartig und ohne Geruch; wird er aber etwas befeuchtet und der Luft bei mittlerer Temperatur ausgesetzt, so fängt er schon nach 1—1½ Stunde an, widrig zu riechen. Versetzte ich eine wässrige Lösung dieses Stoffes mit etwas verdünnter Milchsäure oder Essigsäure, so entwickelte sich nicht nur kein Geruch, sondern die Farbe der Flüssigkeit blieb auch lange Zeit (5 Tage) völlig unverändert. Es ist diess bemerkenswerth, da die unten angeführten Beobachtungen anzudeuten scheinen, dass ein säurereicher Harn weit langsamer sich zersetze als ein säurearmer, aber stark tingirter.

Um die mit dem Harn ausgeschiedenen Mineralstoffe quantitativ zu bestimmen, wurde eine bestimmte Quantität Harn mit etwas Salpetersäure vermischt und auf dem Sandbade abgedampft; auf diese Weise wird schon beim Verdunsten der Flüssigkeit der grösste Theil des Harnstoffes zerstört. Fing die Flüssigkeit an, sirupartig zu werden, so setzte ich eine neue Quantität Salpetersäure zu und erhitzte dann allmählig weiter, bis die Masse vollkommen eingeäschert war. Sollten die Chlormetalle zugleich mit quantitativ bestimmt werden, so wurde die Salpetersäure nur vorsichtig angewandt, damit kein Chlormetall zersetzt würde und somit Chlor verloren ginge. In den meisten Fällen wandte ich jedoch diese Methode nicht an, sondern bestimmte aus einzelnen Harnportionen die Schwefelsäure, Phos-

phorsäure, das Chlor und den Kalk. Der *Kalk* wurde unmittelbar aus dem frischen gesunden Harn durch oxalsaures Ammoniak gefällt, filtrirt, geglüht und dem Gewicht nach bestimmt.

Um die *Schwefelsäure* aus dem Harn ohne Einäscherung zu bestimmen, wurde derselbe mit etwas Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Baryt versetzt; der Niederschlag wurde mit Salpetersäure erst ausgekocht, dann filtrirt und als schwefelsaurer Baryt bestimmt; aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wurde zugleich auch die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Dieser Niederschlag enthält aber eine Menge organischer Materien und zugleich Chlorblei; dieses kann zwar durch Aussüssen des Niederschlages mit siedendem Wasser entfernt werden, allein zur Zerstörung alles Organischen muss er in Salpetersäure aufgelöst, abgedampft und geglüht werden; der Glühungsrückstand wird mit Schwefelsäure und Alkohol zerlegt, um aus dem schwefelsauren Bleioxyd die Phosphorsäure berechnen zu können.

Kam es darauf an, nur den Chlorgehalt eines Harns quantitativ zu erniren, so fällte ich den mit Salpetersäure stark angesäuerten Harn mit salpetersaurem Silberoxyd und kochte auch diesen Niederschlag erst mit Salpetersäure aus, ehe das Chlorsilber geglüht und abgewogen werden konnte.

Kennen wir den Gehalt eines Harns an festen Bestandtheilen überhaupt, an Mineralstoffen, an Harnstoff, Harnsäure und Schleim, und haben wir die Quantitäten des wässrigen wie des alkoholischen Extractes genau bestimmt, so lassen sich gewiss die *Extractivstoffe*, zumal bei dieser wiederholten Controle einer Analyse durch die andere, auf das Genaueste berechnen.

Der Harn enthält bekanntlich nicht selten *Eiweiss*; dasselbe lässt sich aber, wenn seine Menge nur gering ist, nicht so leicht entdecken, als man vielleicht glauben sollte. Ich habe Harn untersucht, der deutlich sauer reagirte, von lichtbernsteingelber oder rothgelber Farbe war (nicht blass, schwach gelblich, wie eiweissreicher Harn), in dem blosses Kochen kein Opalisiren, geschweige denn eine deutliche Coagulation hervorbrachte, aus dem selbst kalte Salpetersäure keine Trübung hervorrief und der nach genauerer Untersuchung sich doch eiweisshaltig erwies. Indessen lässt es sich sehr häufig, vorzüglich bei so geringen Mengen, keineswegs entscheiden, ob man es mit Harn-

blasenschleim oder mit Eiweiss zu thun habe, denn beide lösen sich in Kalilauge, so wie in Essigsäure, und werden aus der letztern Lösung durch Kaliumeisencyanür gefällt. Bei den so häufig vorkommenden und, wie ich selbst oft durch die chemische Untersuchung gefunden, häufig verkannten Leiden der Harnblase sind überhaupt die Proteïnverbindungen schwer von einander zu unterscheiden. In solchen Fällen, wo theilweise Vereiterung der uropoetischen Organe stattfindet, ist die mikroskopische Untersuchung der unsichern, langwierigen chemischen Analyse bei weitem vorzuziehen. Bei katarrhalischen Leiden der Blase findet man immer eine grössere Menge Epithelialzellen im Harnblasenschleime.

Im Allgemeinen habe ich gefunden, dass sich das Eiweiss im Harn noch am besten nachweisen lässt, wenn der Harn mit Salpetersäure gekocht wird; auf dieselbe Weise habe ich ihn auch quantitativ zu bestimmen gesucht, indem ich den Niederschlag mit Essigsäure digerirte, die nur einen Theil Schleim mit auflöst; das Eiweiss wurde dann durch kohlensaures Ammoniak präcipitirt, welches, wie schon oben erwähnt, den Schleim, wenigstens grösstentheils, aufgelöst lässt, während das Eiweiss präcipitirt wird.

Wahrhaftes *Fibrin* ist mir im Harn nie vorgekommen, obgleich ich in einigen Fällen, wo das Verhalten des Harns oder die Krankheit solches vermuthen liess, genau darauf untersucht habe. Ueber die Proteïnverbindung, die sich im Harne Schwangerer findet und von Naucke *Kiesteine* genannt wurde, ist weiter unten das Nöthige bemerkt.

Hippursäure habe ich nur im Harne Diabetischer gefunden; die Art und Weise, wie ich dieselbe daraus ausgeschieden, habe ich im VI. Bande dies. Journ. S. 114 ff. mitgetheilt.

Die verschiedenen Methoden, nach denen ich den *Harnzucker* aus dem diabetischen Harn rein darzustellen und quantitativ zu bestimmen versuchte, sind unter der Rubrik „*Diabetischer Harn*“ ausführlich angegeben, da solcher Harn ohnedem eine besondere chemische Behandlung erfordert.

Cystin, Harnoxyd und oxalsauren Kalk habe ich, aller Bemühungen ungeachtet, nie im Harn finden können, obgleich sich vermuthen lässt, dass diese Stoffe gewiss häufiger in krankhaftem Harn vorkommen, als man sie bisher gefunden hat.

Verhalten des normalen Harns bei geregelter Diät.

Um zunächst einen Vergleichungsmaassstab bei den chemisch-physiologischen Forschungen über die Nierensecretion und deren Producte zu haben, hielt ich es für nöthig, folgende Beobachtungen und Untersuchungen anzustellen. Im October 1837, wo ich (24 Jahre alt, von venös-biliöser Constitution) mich einer vollkommenen Gesundheit erfreute, unterwarf ich mich einer strengen Diät, indem ich nur so viel Nahrungsmittel (animalische und vegetabilische) zu mir nahm, als der Hunger verlangte, und nur Wasser trank, auch dieses aber nicht in grösserer Menge, als gerade zum Stillen des Durstes nöthig war; des Nachts schlief ich 5—6 Stunden und machte mir täglich zweimal eine einstündige Bewegung; vor heftigeren körperlichen Bewegungen, allen geistigen Getränken u. s. w. hütete ich mich.

Der innerhalb 24 Stunden gelassene Harn wurde täglich gesammelt, sein absolutes und specifisches Gewicht bestimmt, so wie die Quantität der festen Bestandtheile.

	Absol. Gew.	Spec. Gew.	Fester Rückstand.	
			p. C.	Summe.
Am 9. Oct.	1088 Gr.	1,0174	5,8430	63,5718
- 10. —	898 —	1,0222	6,5998	59,2662
- 11. —	927 —	1,0251	6,7842	62,8895
- 12. —	1022 —	1,0247	6,6744	68,2124
- 13. —	712 —	1,0292	7,9923	56,9052
- 14. —	1361 —	1,0202	6,5008	78,4759
- 15. —	900 —	1,0192	6,2318	56,0862
- 16. —	940 —	1,0225	6,6423	62,4376
- 17. —	1100 —	1,0191	6,1984	68,1824
- 18. —	939 —	1,0294	8,0878	75,9434
- 19. —	1448 —	1,0167	5,6264	81,4702
- 20. —	1088 —	1,0252	6,7981	73,9633
- 21. —	1328 —	1,0156	5,5932	74,2777.

Man ersieht zunächst aus diesen Beobachtungen, dass von mir im Durchschnitt *täglich* 1057,8 Gr. flüssigen Harns entleert und mit diesem zugleich 67,82 Gr. fester Bestandtheile ausgeschieden wurden. Wir bemerken aber, dass ohne grosse Veränderungen der äusseren Verhältnisse oder des körperlichen Zu

standes der Wassergehalt des Harns nicht nur sehr variabel ist, sondern auch die Quantität der excernirten festen Bestandtheile; denn obgleich ich im Ganzen fast dieselbe Kost zu mir nahm und obgleich ich mich vor jeder Aufregung irgend einer Art hütete, so konnten doch Differenzen in dem Wassergehalte zwischen 1366,5 Gr. und 654,8 Gr. und in der Menge der excernirten Bestandtheile zwischen 56,0862 und 81,4702 Gr. vorkommen. Es ist demnach klar, dass aus den von jenen 13 Beobachtungen hergeleiteten Mittelzahlen bei Vergleichung mit Proben abnormen Harns keineswegs zu viel geschlossen werden darf. Wir sehen diess z. B. schon aus einer Vergleichung der spec. Gewichte mit dem absoluten; wir finden zwar hier gerade, dass, je grösser das spec. Gewicht ausfällt, der Harn desto reicher an festen Bestandtheilen ist, allein auf ein bestimmtes Zahlenverhältniss lässt sich selbst bei diesem normalen gleichartigen Harne das absolute und spec. Gewicht nicht zurückführen. Im Harne anderer Personen oder in meinem eigenen Harne bei verändertem Körperzustande zeigte sich das spec. Gewicht in einem ganz andern Verhältnisse zu dem absoluten, als es sich etwa nach diesen Beobachtungen herausstellt.

Bei meinen ferneren Untersuchungen über Harnexcretion nahm ich zwar als Vergleichsmittel die aus obigen Beobachtungen gewonnenen Durchschnittszahlen, nämlich 1,02204 für das spec. Gew. und 6,5825 für den procentischen Gehalt des normalen Harns an festen Bestandtheilen, für *meinen* Harn an, allein wenn ich nicht bei mehr als einer Untersuchung ein bestimmtes Verhältniss zu diesen Normalzahlen fand, wagte ich nie, irgend etwas hieraus zu schliessen. Diess gilt aber noch viel mehr von den alsbald zu eruirenden Zahlenverhältnissen, welche zwischen den einzelnen Bestandtheilen des Harns obwalten.

Nach einer einzigen Untersuchung eines auf einmal gelassenen Harns darf man sich überhaupt, wenn nicht sehr bedeutende Differenzen wahrzunehmen sind, nicht den geringsten Schluss gestatten. Bei der Untersuchung des Harns von Kranken darf man sich eben so wenig mit der Analyse eines auf einmal ausgeleerten Harns begnügen; die Individualität der Kranken, das Regime und andere äussere, gar nicht zur Krankheit gehörige Verhältnisse können Veränderungen in der Constitu-

tion des Harns bedingen, die in keinem Zusammenhange mit der Krankheit stehen.

Im Allgemeinen muss ich hierbei noch erwähnen, dass ich, um Schlüsse für Physiologie und Pathologie aus den chemischen Analysen ziehen zu können, mich nicht nur nicht mit einer einmaligen Untersuchung des Harns eines kranken Individuums begnügte, sondern, wo es irgend möglich war, täglich während des Verlaufes der Krankheit den Harn genauer oder weniger genau untersuchte und endlich zur Vergleichung noch eine Analyse des von dem Convalescenten oder völlig hergestellten Subject innerhalb 8—12 Stunden gelassenen Harns anstellte. Diess ist aber nur ein Punct, der wohl zu berücksichtigen ist, wenn wir sichrere Schlüsse aus unseren Beobachtungen ziehen wollen, als man sonst wohl bei medicinischen Untersuchungen zu finden gewohnt ist.

Ein anderer Punct von nicht geringerer Wichtigkeit ist der, dass man, wenn aus Analysen krankhaften Harns, so wie anderer krankhafter Producte, ein Schluss gezogen werden soll, über die richtige Diagnose der Krankheit völlig im Klaren sei. Diess scheint sich zwar von selbst zu verstehen, allein in solchen Fällen, wie bei der Untersuchung der Producte von Krankheiten, wo nie ein Fall dem andern völlig gleicht, muss man um so vorsichtiger zu Werke gehen, um nicht zu Fehlschlüssen verleitet zu werden. In vielen Fällen dürfen wir uns gar nicht auf die Diagnose der Aerzte verlassen, wenn es darauf ankommt, einige naturwissenschaftliche Sicherheit in die Pathologie zu bringen; denn wie verschiedene Krankheiten werden nicht von den Aerzten mit dem Namen der Arthritis belegt? oder wie verschiedene Krankheiten zeigen sich nicht unter der Form der gewöhnlich der Arthritis als wesentlich zugeschriebenen Symptome? Bekannt ist, wie schwierig oft chronischer Rheumatismus von Gicht zu unterscheiden; die Arthrophlogose kleidet sich oft in die Erscheinungen derselben Krankheit ein; die Osteomalacie verläuft häufig unter den Symptomen der Arthritis; ich habe Knochen von Solchen untersucht, die nach der genauesten Beobachtung an der vollkommensten Gicht gelitten hatten, allein diese Knochen waren nicht verhärtet, porcellanartig und schwerer geworden, sie waren rauh, höckerig, poröser und leichter geworden als normale Knochen zu sein pfle-

gen. Wir werden weiter unten sehen, dass der Urin in dieser Krankheit sich nicht wie gewöhnlich bei Arthritis verhielt. Aus diesen Gründen habe ich mich bemüht, bei chronischen Krankheiten stets mit auf die Sectionen Rücksicht zu nehmen, ehe ich die von mir angestellten Untersuchungen des Harns für werth hielt, bestimmten Schlüssen zu Grunde gelegt zu werden.

Wir kehren zurück zur Betrachtung des normalen Harns. Wenn wir die quantitative Zusammensetzung des normalen Harns als Anhaltepunct für die Beurtheilung eines Harns unter veränderten Bedingungen benutzen wollen, so steht der höchst variable Wassergehalt des Harns der Vergleichung immer sehr im Wege. Der Wassergehalt selbst aber ist für die Kenntniss eines Harns etwas ganz Unwesentliches; deshalb habe ich in dem Folgenden diesen Wassergehalt meist ganz ausser Acht gelassen und nur Rücksicht genommen auf die Zahlenverhältnisse, in welchen die festen Bestandtheile des Harns unter einander im normalen und im abnormen Zustande stehen. Ehe wir jedoch zur Constatirung dieser Verhältnisse übergehen, theile ich drei genauer ausgeführte Analysen des bei obigen Beobachtungen gewonnenen Harns mit. Die Untersuchung wurde auf die oben angeführte Weise ausgeführt und die Mineralstoffe durch Verbrennung bestimmt.

	v. 10. Oct.	v. 15. Oct.	v. 20. Oct.
Wasser	93,4002	93,7682	93,2019
Harnstoff	3,2914	3,1450	3,2909
Harnsäure	0,1073	0,1021	0,1098
Milchsäure, frei	0,1551	0,1496	0,1513
milchsaure Salze	0,1066	0,1897	0,1732
Schleim	0,0101	0,0112	0,0110
Kochsalz und Salmiak	0,3602	0,3646	0,3712
schwefelsaure Alkalien	0,7289	0,7314	0,7321
phosphorsaures Natron	0,3666	0,3765	0,3989
phosphorsaure Kalk- u. Talkerde	0,1187	0,1132	0,1108
in Wasser lösliche Extractivstoffe	0,0591	0,0621	0,0632
in Wasser und Alkohol lösliche Extractivstoffe	0,9871	1,0059	1,0872.

Gehen wir nun zunächst zur Erforschung der Verhältnisse über, in welchen sich der *Harnstoff* zu den anderen festen Bestandtheilen im Harn findet, so gelangen wir zu folgenden Resultaten:

	Fester Rückstand v. 100 Th. Harn.	Harnstoff v. 100 Th. Harn.	Gehalt des Harnstoffes in 100 Th. festen Rückstandes.	Summe des täglich excernirten Harnstoffes.
9. Oct.	5,8430	2,672	45,74	39,077
10. —	6,5988	3,291	49,87	29,556
12. —	6,6744	2,822	43,79	29,869
14. —	6,5008	2,925	44,99	35,306
15. —	6,2318	3,145	50,46	28,301
16. —	6,6423	2,950	44,41	27,728
19. —	5,6264	2,372	42,15	34,339
20. —	6,7981	3,291	48,41	35,804.

Aus diesen 8 Beobachtungen ersehen wir, dass der feste Rückstand des Harns im Mittel 46,23 p. C. Harnstoff enthält, und dass täglich im Durchschnitt 32,498 Gr. Harnstoff excernirt werden. Mein Harn enthielt daher bei einem mittlern specifischen Gewicht (=1,02204) 0,5825 p. C. fester Bestandtheile und im Mittel 3,289 oder 2,934 p. C. Harnstoff, wenn wir nur das Mittel aus jenen 8 Beobachtungen ziehen.

In 6 Versuchen über die Quantitäten der *Harnsäure* im ausgeschiedenen Harn ergaben sich folgende Zahlen:

	Harnsäure. In 100 Th. Harn.	In 100 Th. festen Rückstandes.	Summe der an einem Tage ausgeschiedenen Säure.
10. Oct.	0,1073	1,626	0,967
14. —	0,1124	1,729	1,357
15. —	0,1021	1,638	0,919
16. —	0,1097	1,651	1,031
19. —	0,1131	2,001	1,630
20. —	0,1098	1,615	1,195.

Im Mittel von diesen 6 Versuchen enthält der Harn 0,1089 und der feste Rückstand 1,710 p. C. Harnsäure. Nehmen wir nach den obigen 13 Versuchen an, dass täglich 1058 Gr. Harn ausgeschieden werden, so würden mit diesem 1,1522 Gr. Harnsäure abgehen; schliessen wir aber nur nach jenen 6 Versuchen, so würden täglich im Mittel 1,183 Gr. Harnsäure abgeschieden. Im normalen Harn stände hiernach die Harnsäure zum Harnstoffe ungefähr in dem Verhältnisse = 1:27.

Rücksichtlich der *freien Milchsäure* im normalen Harn erhalten wir nach den oben ausführlich mitgetheilten Analysen:

	In 100 Th. Harn.	In 100 Th. festen Rückstandes.	Summe der an einem Tage entleerten Säure.
V. 10. Oct.	0,1551	2,350	1,393
- 15. —	0,1496	2,400	1,346
- 20. —	0,1513	2,216	1,646.

Hiernach würde der Harn im Mittel 0,152 p. C. und der feste Rückstand desselben 2,325 p. C. freier Milchsäure enthalten und täglich im Durchschnitt 1,462 Gr. freier Milchsäure mit dem Harne ausgeschieden werden. Da nun aber das Mittel aus 3 Analysen noch nicht viel entscheiden kann, die Quantität der täglich vom Organismus ausgeschiedenen freien Milchsäure mir aber keineswegs gleichgültig erschien, so suchte ich dadurch zu einer wahrscheinlich noch richtigern Mittelzahl für die ausgeschiedene Milchsäure zu gelangen, dass ich, auf die obigen 13 Beobachtungen fussend, Morgenharn bis zu dem gefundenen mittlern spec. Gewicht = 1,022 verdünnte und dann die freie Milchsäure, wie oben angegeben, quantitativ bestimmte. Bei 3 Versuchen der Art fand ich im Harn 0,1529, 0,1509 und 0,1550 p. C. freier Milchsäure, was im Mittel = 0,153 p. C. beträgt. Nehmen wir nun nach jenen 13 Beobachtungen an, dass täglich 1058 Gr. Harn von 1,022 spec. Gew. und einem festen Rückstande von 6,5825 p. C. excernirt werden, so müssten im festen Harnrückstande 2,309 p. C. freier Säure enthalten sein und täglich durch den Harn 1,6077 freier Gr. Milchsäure ausgeschieden werden.

Die Quantität der an Basen *gebundenen Milchsäure* im Harn fand ich dadurch, dass ich, wie oben angegeben, durch Baryt die freie Milchsäure und durch Zinkoxyd die gesammte Milchsäure des Harns bestimmte.

Die Differenz zwischen den Zahlenresultaten beider Versuche giebt den Gehalt an gebundener Milchsäure an. An gebundener Milchsäure war enthalten:

	In 100 Th. Harn.	In 100 Th. Rückstand.	Summe der täglich excernirten Säure.
V. 10. Oct.	0,0819	1,240	0,735
- 15. —	0,1453	2,331	1,307
- 20. —	0,1330	1,956	1,444.

Hiernach enthält der Harn im Mittel = 0,120 p. C. und sein Rückstand 1,702 p. C. gebundener Milchsäure, täglich wer-

	Fester Rückstand v. 100 Th. Harn.	Harnstoff v. 100 Th. Harn.	Gehalt des ' stoffes in festen Rü
9. Oct.	5,8430	2,672	.'
10. —	6,5988	3,291	
12. —	6,6744	2,822	
14. —	6,5008	2,925	
15. —	6,2318	3,145	
16. —	6,6423	2,950	
19. —	5,6264	2,372	
20. —	6,7981	3,2[illegible]	

'. 'gebundener

'ı bei Be-
·hielt ich
!106%
''el

Aus diesen 8 Beob·
Rückstand des Harns
und dass täglich im
nirt werden. Mein
cifischen Gewicht
und im Mittel
das Mittel au

..eren aus
normalen Harn ge-
. haben wir zunächst ge-
.em spec. Gew. = 1,02204,
..e enthält, von denen 2,934 (oder
..9 auf Harnsäure, 0,152 (oder 153)
..d 0,120 (oder 0,112) auf gebundene
Das Verhältniss derselben Stoffe in 100 Th.
..standes ist folgendes: 46,23 Harnstoff, 1,710
... 2,309) freie und 1,702 (1,704) gebundene
..gen wir endlich, wie viel von jedem Stoffe
.. Harn von mir im Mittel ausgeschieden wurde,
..,95 Gr. Wasser, 67,82 Gr. fester Bestandtheile
..aber 32,498 Gr. Harnstoff, 1,183 Gr. Harn-
.. 1,6077) Gr. freier und 1,162 (1,184) Gr. ge-
...säure. Auf die übrigen Harnbestandtheile habe
...chst absichtlich nicht Rücksicht genommen, theils
.. sich weniger wichtig sind, theils weil wir bei den
....gen, welche der Urin etwa in dieser Hinsicht erleiden
... auf die hier mitgetheilten Beobachtungen in aller
...ug nehmen können.

In 6
ausgeschie

In 6

10. C.
14.
1

..dem ich auf diese Weise ein gewisses Fundament für
... Beobachtungen an meinem eignen Harne erlangt hatte,

. Die freie Milchsäure ist als Hydrat = $C_6H_{12}O_6$, die gebundene
...... - $C_6H_{10}O_5$ berechnet worden.

zunächst die Veränderungen studiren zu müssen,
a im Harn und in dem Verhältnisse seiner Be-
kstoffreicher (rein animalischer), stickstoffar-
und bei stickstoffloser Kost (Stärkemehl)
machen.
(Fortsetzung folgt.)

II.

Gehirn.

FRÉMY.

(*Ann. de Phys. Août 1841. p. 463.*)

...gezeichnetsten Physiologen jetzt zugeben, dass ...sche Chemie der thierischen Physiologie grosse Dienste ... kann, so glaubte ich, dass es interessant sein würde, die Gehirnsubstanz einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Es war mir unmöglich, in einer einzigen Abhandlung alle die Puncte zu behandeln, welche sich an diese wichtige Frage der Physiologie anschliessen. Ich wollte in dieser ersten Abhandlung blos die Bestandtheile des Gehirns aus den aus verschiedenen Körpern bestehenden Gemengen abscheiden, welche ihre Reinigung und ihre Untersuchung so schwierig machen. Ich versuchte nachher, indem ich mich auf die Eigenschaften der in dem Gehirn sich vorfindenden Substanzen stützte, die wahre Natur der Gehirnsubstanz zu bestimmen.

Ich behalte mir den analytischen Theil dieser Arbeit für eine besondere Abhandlung vor. Ich werde übrigens zeigen, dass er nur in sofern interessant wird, als er von genauen physiologischen Beobachtungen begleitet ist.

Die von mir angeführten Resultate haben vielmehr zum Zweck, die behaupteten Thatsachen zu stützen, als die Zusammensetzung der in dem Gehirn enthaltenen Substanzen kennen zu lehren.

Ich glaube, dass sich die Resultate, welche ich darbieten will, unmittelbar auf die Physiologie anwenden lassen. Die Physiologen können, wenn sie die Zusammensetzung des Gehirns und die Eigenschaften der darin enthaltenen Substanzen wirklich kennen, die verschiedenen Theile der Gehirnmasse beson-

den aber mit dem Harn durchschnittlich 1,162 Gr. gebundener Milchsäure excernirt.

In drei später angestellten Versuchen, deren ich bei Bestimmung der freien Milchsäure Erwähnung gethan, erhielt ich aus jenem verdünnten Morgenharn 0,1157, 0,1099 und 0,1106% gebundener Milchsäure. Legen wir nun hier wieder das Mittel jener ersten 13 Beobachtungen zu Grunde, so sind in 100 Th. Harn von mittlerem spec. Gew. 0,112 Th. und in 100 Th. des festen Rückstandes 1,704 Th. gebundener Milchsäure enthalten, und täglich werden mit dem normalen Harn 1,1844 Gr. solcher Säure excernirt. Nach der einen Reihe von Beobachtungen werden somit täglich im Ganzen 2,624 Gr., nach der andern 2,792 Gr. Milchsäure *) durchschnittlich von den Nieren aus dem Blute entfernt.

Fassen wir nun nochmals die über den normalen Harn gewonnenen Resultate kurz zusammen, so haben wir zunächst gefunden, dass ein Harn von mittlerem spec. Gew. = 1,02204, 6,5825 p.C. fester Bestandtheile enthält, von denen 2,934 (oder 3,289) auf Harnstoff, 0,1089 auf Harnsäure, 0,152 (oder 153) auf freie Milchsäure und 0,120 (oder 0,112) auf gebundene Harnsäure kommen. Das Verhältniss derselben Stoffe in 100 Th. des festen Harnrückstandes ist folgendes: 46,23 Harnstoff, 1,710 Harnsäure, 2,325 (2,309) freie und 1,702 (1,704) gebundene Milchsäure. Fragen wir endlich, wie viel von jedem Stoffe täglich durch den Harn von mir im Mittel ausgeschieden wurde, so finden wir 989,95 Gr. Wasser, 67,82 Gr. fester Bestandtheile überhaupt, darunter aber 32,498 Gr. Harnstoff, 1,183 Gr. Harnsäure, 1,462 (1,6077) Gr. freier und 1,162 (1,184) Gr. gebundener Milchsäure. Auf die übrigen Harnbestandtheile habe ich hier zunächst absichtlich nicht Rücksicht genommen, theils weil sie an sich weniger wichtig sind, theils weil wir bei den Veränderungen, welche der Urin etwa in dieser Hinsicht erleiden kann, leicht auf die hier mitgetheilten Beobachtungen in aller Kürze Bezug nehmen können.

Nachdem ich auf diese Weise ein gewisses Fundament für fernere Beobachtungen an meinem eignen Harne erlangt hatte,

---

*) Die freie Milchsäure ist als Hydrat = $C_6H_{12}O_6$, die gebundene wasserfrei = $C_6H_{10}O_5$ berechnet worden.

ders studiren und die Modificationen erkennen, die sie in den Krankheiten erleiden. Indem sie von den Eigenschaften der Körper, die man aus dem Gehirn erhält, ausgehen, werden sie die Gehirnsubstanz in den verschiedenen Theilen des Nervensystems aufsuchen und können alsdann ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem Gehirn und den davon abhängigen Organen feststellen.

Ehe ich die erhaltenen Resultate darlege, will ich die über das Gehirn bereits erschienenen Arbeiten kürzlich durchgehen.

Bekanntlich verdankt man Vauquelin die Entdeckung einer eigenthümlichen fetten Substanz, welche Phosphor enthält. Fourcroy, John, Gmelin und Kühn haben interessante Thatsachen über die Zusammensetzung der Gehirnsubstanz bekannt gemacht und in der letzten Zeit liess Couërbe eine ausgedehnte Arbeit über denselben Gegenstand erscheinen. Dieser Chemiker zeigte zuerst, dass die perlmutterartige Substanz, welche in dem Gehirn wahrgenommen worden war, Cholesterin ist. Diese Entdeckung ist von hohem Interesse für die Physiologie.

Couërbe hat nachher aus dem Gehirn des Menschen vier fette Substanzen erhalten, die er *Stearoconot*, *Cephalot*, *Eleencephol* und *Cerebrot* nannte.

Da ich alle die Schwierigkeiten kenne, auf die man bei einer Arbeit der thierischen Chemie stösst, erkenne ich vor allem Andern die Sorgfalt und Geduld an, deren es bedurfte, um diese verschiedenen Substanzen abzuscheiden und zu untersuchen. Da ich aber glaube, dass die von Couërbe untersuchten Substanzen nicht als unmittelbare Stoffe betrachtet werden können, so wird es mir hoffentlich gestattet sein, einige Theile von Couërbe's Abhandlung mit völliger Freimüthigkeit zu erörtern. Ich bin zum voraus überzeugt, dass dieser Chemiker zugeben wird, wie nützlich es oft ist, Gegenstände der thierischen Chemie von verschiedenen Gesichtspuncten aus zu untersuchen. Denn statt die Frage als bereits gelöst zu betrachten, hat er selbst die Chemiker aufgefordert, seine Versuche zu wiederholen und, was er angefangen hat, fortzusetzen.

Ich will zuerst die Gründe zeigen, welche mich gehindert haben, dem von Couërbe bei seinen Analysen angewandten Verfahren zu folgen.

Thénard's Bemerkungen über Couërbe's Arbeit in seinem *Lehrbuche der Chemie* sind mir oft nützlich gewesen, so wie die wichtigen Betrachtungen Chevreul's in seinen *Untersuchungen über Gegenstände der organischen Chemie* mir immer als Regel gedient haben.

Bekanntlich hat Couërbe sich immer nur des Alkohols und Aethers bedient, um die Substanzen abzuscheiden und zu reinigen, die ihm zufolge die Gehirnmasse ausmachen. Da nun aber das Gehirn ein Gemenge von Substanzen enthält, welche sich den fetten Körpern nähern, folglich ähnliche Eigenschaften zeigen und sich in einander auflösen, so ist es unmöglich, anzunehmen, dass Aether und Alkohol allein eine völlige Abscheidung derselben bewirken können. Wenn Chevreul durch Aether und Alkohol die näheren Bestandtheile der fetten Körper abgeschieden hatte, unterwarf er sie immer der entscheidenden Probe der Auflösungsmittel. Diese Vorsichtsmaassregel hat Couërbe nicht angewandt, denn er führt sie in seiner Abhandlung nicht an. Die physikalischen Eigenschaften einer organischen Substanz können uns oft auch einige Bürgschaft für die Reinheit derselben leisten. Aus Couërbe's Abhandlung ersieht man, dass die von ihm entdeckten Körper klebrig, gefärbt und weich wie Wachs sind. Bekanntlich zeigen sich die Stoffe im Allgemeinen nicht in dieser Gestalt.

Ich werde weiterhin in dieser Abhandlung beweisen, dass die fetten Substanzen des Gehirns eine unbestreitbare Analogie mit den Seifen zeigen, und dass sie, wie diese, unter dem Einflusse der Auflösungsmittel eine Zersetzung erleiden. Dieser Umstand, der Couërbe entgangen zu sein scheint, beweist, wie wichtig es bei solchen Untersuchungen ist, die Stoffe, welche man durch Auflösungsmittel abscheidet, der Wirkung einiger Reagentien zu unterwerfen, um ihre wahre Natur zu erkennen.

Endlich ist es allgemein bekannt, dass man oft die Analyse anwendet, um die Reinheit einer organischen Substanz zu erkennen. Ein durch verschiedene Methoden bereiteter Stoff muss bei der Analyse eine unveränderliche Zusammensetzung zeigen.

Nun hat aber Couërbe die aus dem Gehirn erhaltenen Körper der Analyse unterworfen. Er hat ihre Zusammensez-

zung veränderlich gefunden. Diess hiess gewissermaassen ihre Unreinheit darthun.

Indessen hat er diesen Schluss nicht daraus gezogen. Er hat bei den fetten Substanzen des Gehirns eine Beweglichkeit der Elemente angenommen, deren Gesetz er gewissermaassen gegeben hat, indem er dieselbe von physiologischen Rücksichten abhängig machte. Bekanntlich hat er ein Verhältniss zwischen den geistigen Fähigkeiten eines Menschen und der Menge des in seinem Gehirn enthaltenen Phosphors aufgestellt.

Die Sonderbarkeit der eben angeführten Resultate, die mit den physiologischen Vorstellungen und den Principien der Chemie im Widerspruche stehen, bestimmte mich, ein eigenthümliches Verfahren bei der Analyse zu wählen, welches mich auf die Resultate geleitet hat, die ich jetzt angeben will.

Die Gehirnmasse besteht bekanntlich aus einer eiweissstoffartigen Substanz, die eine grosse Menge Wasser enthält und mit einer eigenthümlichen fetten Substanz gemengt ist.

Bei Bestimmung der Menge dieser verschiedenen Substanzen findet man, dass das Gehirn des Menschen 7 Th. Eiweissstoff, 5 Th. fette Substanz und 80 Th. Wasser enthält.

Die chemische Untersuchung des eiweissstoffartigen Theils des Gehirns zeigte nichts Wichtiges. Er ist in Wasser, in Alkohol und in Aether unlöslich. Es bleiben uns wenig Mittel übrig, einen solchen Körper zu untersuchen. Die anatomische Untersuchung ist das Einzige, was in diesem Falle von Nutzen ist.

Ich habe mich im Gegentheil mit allem Eifer dem Studium der fetten Substanz gewidmet, die man durch Alkohol oder Aether aus dem Gehirn ausziehen kann. Meine Untersuchungen wurden mit dem Gehirn verschiedener Thiere, besonders aber mit dem des Menschen angestellt.

Um ein Gehirn zu analysiren, zerschneidet man es zuerst in kleine Stücke, behandelt es mehrere Male mit siedendem Alkohol und lässt es hierauf einige Tage mit dieser Flüssigkeit zusammen.

Diese Operation hat zum Zweck, dem Gehirn die grosse Menge darin enthaltenen Wassers zu entziehen, welche den Aether hindern würde, auf dasselbe zu reagiren. Ist diese erste Behandlung geschehen, so muss man den eiweissstoffartigen Theil des Gehirns gerinnen lassen, worauf er seine Elasticität

verliert und sich leicht zusammenpressen lässt. Man presst ihn alsdann aus, zerstösst ihn schnell in einem Mörser und behandelt ihn mit Aether. Nachdem man das Gehirn der Wirkung des Alkohols unterworfen hat, darf man es der Luft nicht ausgesetzt lassen, denn alsdann würde der Alkohol, den es immer zurückhält, schwächer werden und die wässrig gewordene Masse würde sich nicht mehr durch Aether ausziehen lassen.

Die Behandlung mit Aether muss zuerst in der Kälte, nachher in der Wärme vorgenommen werden. Die daraus entstehenden Flüssigkeiten lassen bei der Destillation einen klebrigen Rückstand, den ich *ätherisches Product* nennen will.

Der Alkohol setzt beim Erkalten eine weisse phosphorhaltige Substanz ab, die von Vauquelin entdeckt wurde. Der Alkohol hält nur fette Substanzen aufgelöst zurück und zeigt gewöhnlich eine sehr merklich saure Reaction, welche von der Phosphorsäure herrührt, deren Anwesenheit ich später erklären werde.

In dem Producte der Abdampfung des Aethers fand Couërbe das Cholesterin, die weisse Substanz Vauquelin's, die er *Cerebrot* nannte, und ferner noch drei fette Substanzen, die er als neutral betrachtet und *Cephalot*, *Stearoconot* und *Eleencephol* genannt hat.

Die erhaltenen Resultate weichen in allen Puncten von denen, die ich angeführt habe, ab, denn ich sah in den Substanzen von Couërbe nur Gemenge von fetten Säuren in seifenartigen Verbindungen.

Um die Thatsachen leichter darstellen zu können, will ich zuerst die Zusammensetzung des Gehirns geben. Ich werde nachher von den Eigenschaften der Körper sprechen, aus denen es besteht, und endlich meine Resultate mit denen Couërbe's vergleichen.

Die näheren Bestandtheile, welche man aus dem Gehirn durch Alkohol oder Aether erhalten kann, sind folgende:

1) eine weisse Substanz, die ich *Cerebrinsäure* nenne;

2) *Cholesterin;*

3) eine eigenthümliche fette Säure, die ich *Oleophosphorsäure* nenne;

4) Spuren von *Oleïn*, *Margarin* und *fetten Säuren.*

Diese Stoffe sind nicht immer im abgeschiedenen Zustande

im Gehirn. So ist z. B. die Cerebrinsäure oft mit Natron oder phosphorsaurem Kalk verbunden. Die Oleophosphorsäure kommt gewöhnlich als Natronsalz darin vor.

Lässt man die fetten Substanzen, die sich in den anderen thierischen Substanzen befinden, unbeachtet, so sieht man, dass sich das Gehirn durch die Anwesenheit von Cholesterin und durch zwei eigenthümliche fette Säuren charakterisirt. Diese Zusammensetzung ist weit einfacher als die von Couërbe angenommene.

Ich will jetzt die Eigenschaften der aus dem Gehirn erhaltenen Körper angeben.

Cerebrinsäure.

Dieser Körper wurde von Vauquelin bemerkt, er erhielt ihn aber niemals im reinen Zustande. Man wird sich erinnern, dass dieser Chemiker die weisse Substanz durch Behandlung des Gehirns mit siedendem Alkohol bereitete und das Product, welches der Alkohol beim Erkalten absetzte, als eine reine Substanz betrachtete. Nun enthält aber das Gehirn Oleophosphorsäure und Cholesterin, welche fast unlöslich in kaltem Alkohol sind und sich in der weissen Substanz von Vauquelin befinden mussten. Auch war diese Substanz immer fett und weich wie Wachs, während die Cerebrinsäure pulverig und krystallinisch ist.

Couërbe erhielt die Cerebrinsäure weit reiner als Vauquelin, ich glaube aber nicht, dass er durch die in seiner Abhandlung angegebenen Verfahrungsarten diese Säure in einem Zustande vollkommener Reinheit hat bereiten können, denn die Cerebrinsäure ist oft mit Natron oder phosphorsaurem Kalk verbunden. Indem ich mich in die von Couërbe angegebenen Umstände versetzte, erhielt ich immer einen Körper, welcher beim Verbrennen mit Salpeter ein Kalksalz zurückliess. Ich will endlich noch beifügen, dass die physikalischen Charaktere der Cerebrinsäure von den dem Cerebrot von Couërbe beigemessenen verschieden sind.

Um die Cerebrinsäure auszuziehen, muss man die von der Abdampfung des Aethers herrührende Masse in einer grossen Menge Aether auflösen. Man fällt auf diese Weise eine weisse Substanz, welche man durch Decantiren abscheidet und die an

der Luft sich sogleich in eine wachsartige und fette Masse umwandelt.

Dieser Niederschlag enthält Cerebrinsäure, die oft mit phosphorsaurem Kalk oder Natron verbunden ist, Oleophosphorsäure in Verbindung mit Kalk oder Natron, und Eiweissstoff des Gehirns, welcher durch die eben angeführten Körper mit fortgerissen wurde.

Der Niederschlag wird wiederum mit siedendem absolutem Alkohol aufgelöst, den man durch Schwefelsäure etwas sauer gemacht hat. Es bleiben alsdann schwefelsaurer Kalk und schwefelsaures Natron in Suspension, gemengt mit Eiweissstoff, den man durch Filtriren abscheidet. Die Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure sind aufgelöst und setzen sich beim Erkalten ab. Man wäscht die Cerebrinsäure mit kaltem Aether, welcher sie nicht auflöst und die Oleophosphorsäure entzieht. Man muss endlich die Cerebrinsäure in siedendem Aether auflösen und mehrere Male krystallisiren lassen.

Die auf diese Weise gereinigte Cerebrinsäure ist weiss. Sie zeigt sich in Gestalt kleiner krystallinischer Körner. Sie ist ganz löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Aether, löslicher in siedendem Aether. Sie besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich wie das Stärkemehl in siedendem Wasser aufzublähen, scheint aber in dieser Flüssigkeit unlöslich zu sein. Sie kommt bei einer hohen Temperatur in Fluss, die der sehr nahe kommt, wobei sie sich zersetzt.

Sie verbrennt unter Verbreitung eines ganz charakteristischen Geruches und lässt eine Kohle, welche schwer verbrennt und merklich sauer ist. Durch Schwefelsäure wird sie geschwärzt, durch Salpetersäure wird sie nur sehr langsam zersetzt.

Diese Säure erzeugt beim Verbrennen mit Salpeter und kohlensaurem Kali niemals schwefelsaures Kali, sondern eine Menge phosphorsaures Kali, welche man bestimmen kann. Daher enthält dieser Körper keinen Schwefel, was Vauquelin behauptet hatte. Bekanntlich aber hatte Couërbe in dem Cerebrot Schwefel gefunden. Diess rührt von dem Eiweissstoffe her, den dieses Product immer mit sich fortreisst.

Die Cerebrinsäure enthält Stickstoff. Man erkennt seine Anwesenheit durch Erhitzen dieser Säure mit einem Ueberschusse von Kali. Es entwickeln sich merkliche Mengen von Ammo-

niak. Ihre Analyse wurde nach den gewöhnlichen Verfahrungsarten angestellt. Ich bestimmte den Phosphor als phosphorsauren Baryt, wobei ich die Anwesenheit der kohlensauren Salze vermied, oder als phosphorsaures Eisenoxyd, wobei ich das Verfahren von Berthier befolgte.

Ich erhielt bei mehreren Analysen Zahlen, welche mit denen, die ich anführen will, übereinstimmen:

Substanz	0,523
Wasser	0,500
Kohlensäure	1,280.

Zur Bestimmung des Stickstoffes bediente ich mich des gewöhnlichen Verfahrens, und die verschiedenen von mir angestellten Analysen gaben immer von 2,3 bis 2,5 p. C. Stickstoff.

Ich will ferner eine Bestimmung des Phosphors anführen, welche durch Verbrennen der Cerebrinsäure mit einem grossen Ueberschusse von Salpeter und kohlensaurem Kali vorgenommen wurde, wobei ich die Vorsicht gebrauchte, das Gemenge in kleinen Portionen in einen bis zum Rothglühen erhitzten Tiegel zu bringen, um das Herausschleudern zu vermeiden.

Das Product dieser Verbrennung wurde in Salpetersäure aufgelöst, durch Ammoniak völlig neutralisirt und durch ein Barytsalz gefällt.

0,697 Gr. Cerebrinsäure gaben 0,046 phosphorsauren Baryt, welche 0,9 p.C. Phosphor darstellen.

Nach den eben angeführten Zahlen kann man die Zusammensetzung der Cerebrinsäure folgendermaassen darstellen:

C	=	66,7
H	=	10,6
N	=	2,3
Ph	=	0,9
O	=	19,5
		100,0.

Ich glaubte lange Zeit, dass die sehr geringe Menge von Phosphor, welche die Cerebrinsäure enthält, von geringen Mengen von Oleophosphorsäure herrühre, womit sie gemengt zurückbleibe. Nachdem ich aber die Cerebrinsäure allen Reactionen unterworfen hatte, welche die Oleophosphorsäure entziehen oder zerstören mussten, habe ich immer Phosphor gefunden. Die Cerebrinsäure kann sich mit allen Basen verbinden

ɴthielt diese fette Sub-
nicht die geringste Spur.
ch sehr lange aufgehalten
die jetzt bekannt gemach-
ɔn, wenn ich nicht so glück-
ıg in einer ganz sonderbaren
re zu finden.
re in Wasser oder in Alkohol
ie nach und nach ihre Klebrig-
flüssiges Oel um, das als ganz
len muss. Die Flüssigkeit zeigt
che von der Phosphorsäure herrührt.
lche immer beim Kochen der Oleo-
Vasser oder reinem Alkohol langwie-
dig ist, erfolgt sehr schnell, wenn man
auer macht. Sie erfolgt auch bei ge-
alsdann aber erfolgt sie langsam. Uebri-
erzeugt, dass die Luft niemals bei die-
Einfluss ausübt.
ı viele Verfahrungsarten beweisen, dass
c nicht als durch ein Gemenge von Oleïn
gebildet betrachtet werden kann. Ich will
ɔn anführen. Bekanntlich ist das Oleïn in kal-
hol löslich, während die Oleophosphorsäure ganz
n kann daher diese Unlöslichkeit erkennen, ehe
ung der Oleophosphorsäure durch die Auflö-
sucht. Aber einige Zeit nach dem Sieden in
Vasser hat die Oleophosphorsäure ihre Natur ver-
solnter Alkohol kann in der Kälte die fette Sub-
ı, die sich in Oleïn umgewandelt hat. Diese neue
brennt auf einem Platinbleche, ohne einen kohligen
zu lassen, während die Oleophosphorsäure immer
saure Kohle giebt.
sehen daher, dass die Oleophosphorsäure ein nicht
ändiger Körper ist, der unter schwachen Einflüssen
Phosphorsäure und Oleïn zersetzt. Die in Zersetzung
nen thierischen Substanzen können eine ähnliche Um-
ng erzeugen. So bemerkte ich oft, dass ein frisches Ge-
leophosphorsäure enthielt, während ein Gehi[illegible] ige

Oleophosphorsäure.

Wir sahen zuvor, dass bei Behandlung des ätherischen Productes mit Aether Cerebrinsäure niederfällt. Es bleibt eine klebrige Substanz aufgelöst zurück, welche Oleophosphorsäure oft in Verbindung mit Natron enthält. Um die Oleophosphorsäure zu erhalten, muss man daher das Natronsalz durch eine Säure zersetzen und die Masse wieder mit siedendem Alkohol behandeln, welcher sie auflöst und beim Erkalten Oleophosphorsäure niederfallen lässt. Diese Säure ist immer mit Oleïn gemengt, das man durch wasserfreien Alkohol entfernt, oder Cholesterin, wovon man sie durch Alkohol oder Aether befreit, welcher das Cholesterin weit leichter als die Oleophosphorsäure auflöst. Ich muss hier erwähnen, dass es mir bis jetzt unmöglich war, ganz reine Oleophosphorsäure zu bereiten. Sie enthält immer Spuren von Cholesterin und Cerebrinsäure. Die Anwesenheit dieser beiden letzteren Körper hinderte mich nicht, die Eigenschaften der Oleophosphorsäure zu studiren. Die Art von Zersetzung, die sie unter dem Einflusse der chemischen Agentien und der Auflösungsmittel erleidet, macht sie zu einem der merkwürdigsten Stoffe der thierischen Organisation.

Die Oleophosphorsäure ist gewöhnlich gelb gefärbt wie das Oleïn. Sie ist unlöslich in Wasser und bläht sich ein wenig auf, wenn man sie in siedendes Wasser bringt. Sie zeigt eine klebrige Consistenz.

Sie ist unlöslich in kaltem Alkohol, löst sich aber leicht in siedendem Alkohol auf. Sie ist löslich in Aether.

Mit Kali, Natron und Ammoniak zusammengebracht, giebt sie sogleich seifenartige Verbindungen, die alle Eigenschaften der Masse wieder hervorbringen, welche man durch Behandlung mit Aether aus dem Gehirn erhält.

Sie bildet mit anderen Basen in Wasser unlösliche Verbindungen. Die Oleophosphorsäure brennt an der Luft und lässt eine stark saure Kohle zurück, in der man die Anwesenheit der Phosphorsäure erkennen kann.

Bei den zahlreichen, von mir angestellten Analysen der Gehirnsubstanz hatte ich die Bemerkung gemacht, dass die aus dem Gehirn erhaltenen flüssigen fetten Substanzen sich nicht immer mit constanten Eigenschaften zeigten. Oft waren sie flüssig, wie das Oleïn, zuweilen dagegen zeigten sie sich als

klebrige Körper. In einigen Fällen enthielt diese fette Substanz Phosphor, in anderen zeigte sie nicht die geringste Spur.

Diese Schwierigkeiten haben mich sehr lange aufgehalten und würden mich gehindert haben, die jetzt bekannt gemachten Untersuchungen zu veröffentlichen, wenn ich nicht so glücklich gewesen wäre, ihre Erklärung in einer ganz sonderbaren Eigenschaft der Oleophosphorsäure zu finden.

Lässt man Oleophosphorsäure in Wasser oder in Alkohol lange Zeit sieden, so verliert sie nach und nach ihre Klebrigkeit und wandelt sich in ein flüssiges Oel um, das als ganz reines Oleïn betrachtet werden muss. Die Flüssigkeit zeigt eine stark saure Reaction, welche von der Phosphorsäure herrührt.

Diese Zersetzung, welche immer beim Kochen der Oleophosphorsäure in reinem Wasser oder reinem Alkohol langwierig und immer unvollständig ist, erfolgt sehr schnell, wenn man die Flüssigkeit etwas sauer macht. Sie erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur, alsdann aber erfolgt sie langsam. Uebrigens habe ich mich überzeugt, dass die Luft niemals bei dieser Zersetzung einen Einfluss ausübt.

Man kann durch viele Verfahrungsarten beweisen, dass die Oleophosphorsäure nicht als durch ein Gemenge von Oleïn und Phosphorsäure gebildet betrachtet werden kann. Ich will die einzige derselben anführen. Bekanntlich ist das Oleïn in kaltem absolutem Alkohol löslich, während die Oleophosphorsäure ganz unlöslich ist. Man kann daher diese Unlöslichkeit erkennen, ehe man die Zersetzung der Oleophosphorsäure durch die Auflösungsmittel versucht. Aber einige Zeit nach dem Sieden in angesäuertem Wasser hat die Oleophosphorsäure ihre Natur verändert, und absoluter Alkohol kann in der Kälte die fette Substanz auflösen, die sich in Oleïn umgewandelt hat. Diese neue Substanz verbrennt auf einem Platinbleche, ohne einen kohligen Rückstand zu lassen, während die Oleophosphorsäure immer eine stark saure Kohle giebt.

Wir sehen daher, dass die Oleophosphorsäure ein nicht sehr beständiger Körper ist, der unter schwachen Einflüssen sich in Phosphorsäure und Oleïn zersetzt. Die in Zersetzung begriffenen thierischen Substanzen können eine ähnliche Umwandlung erzeugen. So bemerkte ich oft, dass ein frisches Gehirn Oleophosphorsäure enthielt, während ein Gehirn, das einige

Zeit gelegen hatte und sich zu zersetzen anfing, viel Oleïn und viel freie Phosphorsäure gab.

Man begreift jetzt die Beweglichkeit der Elemente, von der Couërbe bei den fetten Körpern des Gehirns gesprochen hat. Sie rührt von der unvollständigen Zersetzung der Oleophosphorsäure unter dem Einflusse von Auflösungsmitteln her, denen man die Gehirnsubstanz unterwirft.

Hier ist aber der Ort, den ganzen Vortheil zu zeigen, den die Physiologie aus den analytischen Untersuchungen über das Gehirn ziehen kann.

Wenn man die Eigenschaften der Oleophosphorsäure betrachtet, so muss man durchaus glauben, dass diese Säure wegen ihrer so leichten Zersetzung bestimmt ist, eine wichtige Rolle in der thierischen Organisation zu spielen. Sie muss sich in vielen Fällen in Oleïn und in Phosphorsäure zersetzen, welche bekanntlich in die Zusammensetzung der Knochen eingeht.

Ich glaube, dass es sehr merkwürdig sein würde, sich davon zu überzeugen, ob die Oleophosphorsäure nicht schon in dem Gehirn eine ähnliche Modification erleidet, welche von Alter oder Krankheiten herrührte.

Ich habe einige Analysen mit der Oleophosphorsäure angestellt, die ich hier nicht anführen will, weil ich glaube, dass sie mit unreinen Producten ausgeführt wurden. Aus dem Vorhergehenden haben sich alle die Schwierigkeiten ergeben, auf die man bei Reinigung der Oleophosphorsäure stösst, welche immer mit anderen, gleichfalls in Alkohol und Aether löslichen fetten Körpern gemengt ist.

Ich betrachte die Analyse dieser Säure nicht als unmöglich. Da aber die Oleophosphorsäure kein beständiger Körper ist und sie sich oft in dem Gehirn selbst in Phosphorsäure und Oleïn zersetzt, so begreift man leicht, dass die chemische Analyse nur dann interessant wird, wenn sie von physiologischen Betrachtungen begleitet ist.

Die Oleophosphorsäure lässt sich leicht durch rauchende Salpetersäure angreifen. Sie erzeugt Phosphorsäure, welche in Auflösung bleibt, und eine fette Säure, welche auf der Flüssigkeit schwimmt.

Indem ich durch dieses Verfahren die in der Oleophosphorsäure enthaltene Menge von Phosphor bestimmte, fand ich

bei mehreren Analysen Mengen, die von 1,9 bis 2 p.C. verschieden waren.

Alkalien im Ueberschusse wandeln die Oleophosphorsäure in phosphorsaure und oleïnsaure Salze und in Glycerin um.

Es war mir bis jetzt unmöglich, eine Oleophosphorsäure durch Reaction der Phosphorsäure auf Oleïn zu bilden. Indessen zersetzt sich die Oleophosphorsäure so leicht und auf eine so bestimmte Weise in Oleïn und Phosphorsäure, dass man versucht ist, die flüssige Säure des Gehirns als von der Verbindung des Oleïns und der Phosphorsäure herrührend zu betrachten.

Uebrigens kann sich bekanntlich die Schwefelsäure mit dem Oleïn verbinden und eine Säure bilden, die nicht ohne Analogie mit der Oleophosphorsäure ist.

Um dieser Hypothese Werth zu verleihen, will ich hier erinnern, dass Chevreul in einem Artikel des *Dictionnaire de Sciences naturelles* geäussert hat, die fette Substanz des Gehirns könnte als von einer Verbindung des Oleïns und der Phosphorsäure herrührend betrachtet werden. Die so eben angeführten Versuche bestätigen gewissermaassen die Vermuthung Chevreul's.

Nachdem ich die Art von Zersetzung kennen gelernt hatte, welche die Oleophosphorsäure durch die Auflösungsmittel erleidet, wollte ich die Cerebrinsäure denselben Einflüssen unterwerfen. Ich hoffte sie so in Phosphorsäure und in einen festen fetten Körper umzuwandeln. Aber in diesem Falle würde die Zersetzung complicirt gewesen sein, denn die Cerebrinsäure enthält Stickstoff.

Alle meine Versuche waren fruchtlos. Die Cerebrinsäure zersetzte sich nur unvollständig und hielt immer Phosphor zurück.

Da ich mit der Oleophosphorsäure keine Elementaranalyse anstellen konnte, wollte ich zum Wenigsten die Zusammensezzung der Producte bestimmen, die sie erzeugt. Ich habe schon von der Phosphorsäure gesprochen und will jetzt das Oleïn des Gehirns kennen lehren.

Oleïn des Gehirns.

Alle Chemiker, welche sich mit der Analyse des Gehirns beschäftigt haben, fanden in der Gehirnsubstanz die Anwesenheit eines Oeles, es wurde aber nicht rein erhalten.

Das Gehirn enthält oft freies Oleïn, welches ohne Zweifel von der Zersetzung herrührt, welche die Oleophosphorsäure in der Organisation erlitten hat. Man kann das Oleïn des Gehirns in beträchtlicher Menge erhalten, indem man die Oleophosphorsäure durch angesäuerten Alkohol oder angesäuertes Wasser zersetzt.

Ich bereitete daher Oleophosphorsäure nach dem von mir vorher angegebenen Verfahren und liess sie nachher mit angesäuertem Wasser oder angesäuertem Alkohol sieden. Die Masse verlor alsdann ihre Sirupsconsistenz und wandelte sich in ein flüssiges Oel um. Es wurde mehrere Male gewaschen und mit absolutem Alkohol behandelt, der das Oleïn auflöst und die Cerebrinsäure und das Cholesterin zurücklässt, welche die Oleophosphorsäure aufgelöst hält.

Durch Abdampfen des Alkohols erhält man das Oleïn, welches folgende Eigenschaften zeigt.

Es ist flüssig, fühlt sich fett an, ist gelb gefärbt, verbrennt mit einer weissen Flamme, ohne einen kohligen Rückstand zu lassen. Bei der Analyse zeigte es folgende Resultate:

Substanz	0,204
Wasser	0,220
Kohlensäure	0,590,

oder in 100 Theilen:

C	79,5
H	11,9
O	8,6
	100,0.

Bei Vergleichung dieser Resultate mit denen Chevreul's, die er bei der Analyse des Oleïns des menschlichen Fettes erhielt, bemerkt man, dass sie identisch sind.

Das Oleïn des Gehirns verseift sich leicht unter dem Einflusse der Alkalien und wandelt sich in oleïnsaures Salz und in Glycerin um.

Ehe ich das Oleïn der Analyse unterwarf, wusch ich es immer sorgfältig mit Alkohol von 34°, welcher geringe Mengen von Kali enthielt, das Spuren von oft durch Oleïn zurückgehaltener Oleïnsäure und Margarinsäure auflösen sollte. Das Oleïn, welches ich als rein betrachtete, verbrannte, ohne eine saure Kohle zu lassen, was beweist, dass es nur Oleophosphorsäure

zurückhielt, und liess sich unter Bildung einer in Wasser völlig löslichen Seife verseifen, woraus sich die Abwesenheit des Cholesterins ergab.

Cholesterin.

Couërbe verdankt man die Entdeckung des Cholesterins in dem Gehirn. Dieser Chemiker lehrte die Eigenschaften dieser Substanz kennen und gab eine genaue Analyse derselben. Ich will mich begnügen, hier ein Verfahren anzugeben, welches gestattet, aus dem Gehirn eine beträchtliche Menge von Cholesterin zu erhalten, und welches selbst dazu dienen könnte, diesen Stoff quantitativ zu bestimmen, wenn diese Bestimmung eines Tages für die Physiologie von Nutzen sein könnte. Man kocht zuerst die ätherische Masse mit Alkohol, der durch Kali stark alkalisch gemacht worden ist. Man erzeugt auf diese Weise cerebrinsaures, oleïnsaures und phosphorsaures Kali, Glycerin und Cholesterin. Der Alkohol setzt beim Erkalten das cerebrinsaure und phosphorsaure Kali so wie das Cholesterin ab. Durch Behandlung des Absatzes mit kaltem Aether entfernt man das ganze Cholesterin, welches man durch einige Krystallisationen leicht reinigt.

Fette Säuren des Gehirns.

Das Gehirn enthält merkliche Mengen von fetten Säuren. Man kann es durch Behandlung des ätherischen Productes mit Alkohol von 34°, der durch Ammoniak alkalisirt wurde, beweisen. Man erhält alsdann in der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz, welches bei seiner Zersetzung Oleïnsäure und Margarinsäure giebt. Die Menge der in dem Gehirn enthaltenen fetten Säuren ist nicht sehr beträchtlich. Indessen konnte ich daraus genug erhalten, um die Oleïnsäure zu charakterisiren und um die Margarinsäure zu erkennen, welche in schönen glänzenden Schuppen krystallisirt und bei 60° in Fluss kommt.

Ein Umstand kann einen grossen Einfluss auf die Mengen der in dem Gehirn enthaltenen fetten Säuren haben. Er schliesst sich an eine Art von Reactionen an, die nicht ohne Interesse für die Physiologie ist.

Bekanntlich hat die Gehirnsubstanz die Eigenschaft, sich sehr schnell zu verändern, und giebt alsdann Zeichen von Fäul-

niss. Ich habe bereits gesagt, dass in diesem Falle die Oleophosphorsäure in Phosphorsäure und Oleïn zersetzt wird. Aber diese Zersetzung bleibt nicht dabei stehen, denn bei Untersuchung von Gehirnen, welche schon eine beginnende Veränderung erlitten hatten, habe ich immer bemerkt, dass die Menge von fetten Säuren, die man daraus erhalten kann, in diesem Falle weit bedeutender war, als wenn man mit frischem Gehirn zu thun hatte. Indem der Eiweissstoff zerstört wird, hat er die Eigenschaft, Oleïn in die Zersetzung mit hineinzuziehen, wobei dasselbe eine wirkliche Verseifung erleidet.

Diese Beobachtung stimmt übrigens mit allen denen überein, welche Chevreul an dem Fette von Cadavern machte und die beweisen, dass, wenn ein Fett mit einer in Zersetzung befindlichen thierischen Substanz zusammengebracht wird, es immer in fette Säuren umgewandelt wird, welche mit Kalk oder Ammoniak verbunden sind.

Pelouze und Felix Boudet haben auch kürzlich gezeigt, dass das Palmöl eine Art von Ferment enthält, welches dieses Oel in fette Säuren und in Glycerin umwandeln kann.

Ich will hier an eine sehr merkwürdige Thatsache erinnern, die man Felix Boudet verdankt und die beweist, dass das Gehirn zuweilen sehr beträchtliche Mengen von fetten Säuren enthalten kann. Dieser Chemiker bemerkte bei Untersuchung einer Concretion, die sich in dem Gehirn eines Fötus gebildet hatte, dass sie bei 60° schmelzende Margarinsäure enthielt.

Diess ist die Natur der Stoffe, welche der Aether dem Gehirn entziehen kann. Man findet jedoch in der ätherischen Masse eine gewisse Menge von Eiweissstoff des Gehirns, welcher durch Hülfe der eben erwähnten fetten Körper mit fortgerissen wurde. Man kann denselben durch Behandlung des ätherischen Productes mit angesäuertem wasserfreiem Alkohol abscheiden, welcher den Eiweissstoff, den man an allen seinen Charakteren erkennt, zurücklässt, und der bekanntlich eine beträchtliche Menge von Schwefel enthält.

Nachdem ich die Stoffe, welche das Gehirn ausmachen, besonders studirt habe, kann ich jetzt leicht das Verfahren erklären, das ich anwandte, um die wirkliche Zusammensetzung der Gehirnmasse zu erkennen.

Wenn man zuerst das Gehirn mit siedendem Alkohol be-

handelt, erhält man ein Gemenge von Cerebrinsäure, mit Kalk verbundener Oleophosphorsäure und von Cholesterin. Diese Säuren werden durch die vorher angegebenen Verfahrungsarten abgeschieden, und man bemerkt beim Verbrennen mit Salpeter, dass sie oft mit Kalk verbunden sind. Der mit einer Säure behandelte Rückstand zeigt alle Charaktere von Kalksalzen.

Man beweist, dass die in Aether lösliche Substanz bei der Behandlung mit schwach alkalisirtem Alkohol, welcher die Oleïnsäure und Margarinsäure auflöst, fette Säuren enthält. Das Cholesterin wird durch Krystallisiren in Aether abgeschieden. Man erhält durch Auflösen des ätherischen Productes in Aether die Cerebrinsäure. Man beweist endlich, dass die Oleophosphorsäure und die Cerebrinsäure mit Natron und Kalk verbunden sind, indem man die Masse mit einer Säure behandelt, welche ihr die Eigenschaft entzieht, eine Emulsion mit Wasser zu geben. Aus der filtrirten und abgedampften Flüssigkeit krystallisirt ein Kalksalz oder ein Natronsalz. Die ätherische Masse verliert auch ihre klebrige Beschaffenheit, wenn sie mit einem Metallsalze behandelt wird, dessen Basis mit der Cerebrinsäure und der Oleophosphorsäure ein unlösliches Metallsalz bilden kann.

Ich glaube daher, aus allen den von mir angestellten Versuchen über das Gehirn des Menschen schliessen zu können, dass es enthält:

1) Cerebrinsäure, im freien oder mit Natron und phosphorsaurem Kalk verbundenen Zustande,

2) freie und mit Natron verbundene Oleophosphorsäure,

3) Oleïn und Margarin,

4) geringe Mengen von Oleïnsäure und Margarinsäure,

5) Cholesterin,

6) Wasser und eine eiweissstoffartige Substanz.

Ich musste endlich, um den Gegenstand vollständig zu behandeln, mich in die von Couërbe in seiner Abhandlung angegebenen Umstände versetzen, um die von ihm angeführten Producte zu bereiten und seine Resultate mit den von mir gegebenen zu vergleichen.

Ich bereitete zuerst das Cerebrot nach dem von Couërbe angeführten Verfahren. Ich erhielt einen weissen Körper, der aber immer die Consistenz des Wachses hatte und der beim Glühen mit Salpeter einen Rückstand liess, der die Charaktere von

Kalksalzen zeigte. Das Cerebrot muss betrachtet werden als ein Gemenge von Cerebrinsäure, welche geringe Mengen von cerebrinsaurem Kalk mit Gehirneiweiss enthält. Bei der Behandlung des Cerebrots von Couërbe mit absolutem, durch Schwefelsäure angesäuertem Alkohol erhält man einen Niederschlag von Eiweissstoff und schwefelsaurem Kalk.

Couërbe sagt in seiner Abhandlung, dass das Cerebrot nach dem Trocknen an einem gelinden Feuer zerreiblich wird und alsdann gepulvert werden kann. Nun ist es aber diesem Charakter zufolge offenbar, dass dieser Chemiker nicht reine Cerebrinsäure erhalten hat, welche, wie ich bereits erwähnt habe, weiss und pulverig ist und sich in kleinen krystallinischen Körnern zeigt.

Couërbe giebt nachher den Namen *Cephalot* einer Substanz, die ihm zufolge, und ich führe seine Worte an, braun und klebrig ist und sich wie Kautschuk ausziehen lässt, in Alkohol unlöslich und nicht sehr löslich in Aether ist.

Bei Bereitung dieser Substanz nach dem von Couërbe angegebenen Verfahren erhielt ich niemals eine Substanz, welche Elasticität und das Aussehen zeigte, welche Couërbe bei dem Cephalot gefunden hatte. Da ich aber das Cephalot als aus einem Gemenge von mehreren Körpern bestehend betrachte, so begreift man leicht, dass seine physikalischen Eigenschaften nicht constant sein können.

Bei Behandlung des Cephalots mit angesäuertem Alkohol fallen schwefelsaures Natron und schwefelsaurer Kalk, mit Eiweissstoff gemengt, nieder. Man löst Cerebrinsäure und Spuren von Oleophosphorsäure auf.

Zufolge dieses Versuches glaube ich daher, dass das Cephalot ein Gemenge von cerebrinsaurem Kalk oder Natron ist, welches Spuren von Eiweissstoff und Oleophosphorsäure enthält.

Indem ich bei diesen Reactionen angesäuerten Alkohol anwandte, hütete ich mich, in den Alkohol einen Ueberschuss von Schwefelsäure zu bringen, welcher die Substanzen, die ich ausziehen wollte, hätte zersetzen können. Ich habe mich immer begnügt, eine hinreichende Menge von Säure zuzusetzen, um die Kalk- oder Natronsalze zu zersetzen.

Wenn man übrigens in eine weingeistige Auflösung von Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure einen Tropfen Natron bringt,

erhält man einen Niederschlag, welcher fast alle Charaktere des Cephalots zeigt.

Das *Stearoconot* von Couërbe ist eine Substanz, die nach ihm den fetten Körpern nahe kommt. Es hat eine gelbliche Farbe, ist unlöslich in Aether und in Alkohol und nicht schmelzbar. Ich muss bekennen, dass es mir unmöglich ist, in diesem Producte einen der Charaktere der fetten Körper zu finden, denn man nimmt im Allgemeinen an, dass ein fetter Körper immer schmelzbar und dass er in Alkohol und Aether löslich ist.

Ich sah ein, dass das Stearoconot von Couërbe aus der eiweissstoffartigen Substanz des Gehirns besteht, welche mit Spuren von cerebrinsaurem oder oleophosphorsaurem Kalk oder Natron gemengt ist.

Bei der Behandlung des Stearoconots mit angesäuertem Alkohol erhält man eine braune hornartige Substanz, welche alle Charaktere von dem Eiweissstoffe des Gehirns zeigt und viel Schwefel enthält.

Endlich giebt Couërbe dem Oele des Gehirns den Namen *Eleencephol*. Untersucht man das Verfahren, welches Couërbe zur Bereitung dieses Oeles angiebt, so sieht man, dass es keine reine Substanz geben kann. Couërbe löst ein Gemenge von Eleencephol und Cholesterin in Aether auf, lässt die Flüssigkeit freiwillig verdunsten und bringt, wenn sie das Eleencephol und Cholesterin abgesetzt hat, dieses Gemenge auf ein Filter und scheidet so die feste Substanz von dem flüssigen Theile ab, welcher Eleencephol ist. Man begreift leicht, dass das Eleencephol in diesem Falle Oleïn, Oleophosphorsäure, Cerebrinsäure und Cholesterin enthalten muss. Wirklich fand ich merkliche Mengen aller dieser Stoffe in dem nach Couërbe's Verfahren erhaltenen Eleencephol.

Ich will hier erwähnen, dass Guérin die Güte hatte, mir von Couërbe selbst bereitetes Eleencephol zu geben, welches alle Charaktere eines Gemenges von den genannten Körpern hatte und das eine stark saure Reaction zeigte. Ich schied das darin enthaltene Oleïn durch Alkohol, die Oleophosphorsäure und das Cholesterin durch kalten Aether ab. Es blieb Cerebrinsäure in Verbindung mit Spuren von Kalk zurück.

Bekanntlich unterwarf Couërbe das Eleencephol der Analyse und fand, dass diese Substanz mit dem Cephalot isome-

risch ist. Er glaubte, dass diese Isomerie zur Erklärung eines sehr wichtigen physiologischen Phänomens dienen könnte, nämlich der Erweichung der Gehirnmasse. Die von mir zuvor angeführten Thatsachen überheben mich, wie ich glaube, der Nothwendigkeit, das von Couërbe gegebene analytische Resultat zu erörtern. Ich führe es hier an, weil es mir Veranlassung gab, das Phänomen des Erweichens der Gehirnmasse mit einiger Sorgfalt zu studiren. Ich bemerkte, dass in diesem Falle die fette Substanz keine andere Veränderung erlitt als die, welche aus der Zersetzung der Oleophosphorsäure entsteht, wenn sie mit einer in der Zerstörung begriffenen thierischen Substanz zusammentrifft. Ich sah, dass die Modification, welche die Gehirnmasse erleidet, von einer wirklichen Fäulniss herrührt, die durch Einwirkung auf die eiweissstoffartige Substanz ihre Consistenz zerstört und dieselbe bedeutend verändert.

Meine Untersuchungen haben bis jetzt, wie wir gesehen haben, sich über die Gehirnsubstanz, im Ganzen genommen, erstreckt. Ich musste so verfahren, denn die complicirte Natur der das Gehirn ausmachenden Producte nöthigte mich, eine beträchtliche Masse zu behandeln, um positive Resultate zu erhalten. Ich wollte jedoch die verschiedenen Theile des Gehirns besonders untersuchen, um ihre Zusammensetzung kennen zu lernen.

So habe ich immer bei der Analyse des weissen und des grauen Theils von dem Gehirn bemerkt, dass die fetten Substanzen fast ganz in dem weissen Theile enthalten sind und dass der graue Theil nur Spuren davon enthält.

Wenn man von dem weissen Theile die darin enthaltenen fetten Substanzen weggenommen hat, so findet man einen Rückstand, welcher vom chemischen Gesichtspuncte aus die grösste Analogie mit dem grauen Theile zeigt.

Es würde, glaube ich, von hohem Interesse für die Physiologie und Anatomie sein, mit dem Mikroskope den von den darin enthaltenen fetten Substanzen befreiten weissen Theil des Gehirns zu untersuchen. Vielleicht würde man alsdann dazu gelangen, zu erkennen, dass die weissen und grauen Theile des Gehirns dieselbe Organisation haben und dass sie sich nur durch die fetten Körper unterscheiden, die, indem sie sich in der weissen Substanz verbreiten, die weissen Zonen bilden, welche einige Theile des Gehirns charakterisiren. Dieses merkwürdige

Resultat würde mit allen von mir angestellten chemischen Beobachtungen übereinstimmen.

Ich habe auch das Gehirn einiger Thiere, das vom Hunde, Schöpse, Rinde u. s. w. untersucht.

Es ist aus meinen Analysen hervorgegangen, dass man in dem Gehirn der Thiere die Substanzen findet, welche in dem des Menschen existiren. Aber die Mengen scheinen verschieden zu sein. So habe ich auf dieselbe Menge durch Aether ausgezogener fetter Substanz weit mehr Cholesterin in dem Gehirn des Menschen als in dem des Hundes gefunden.

Die von mir angestellten zahlreichen Analysen über die Gehirnmassen von verschiedenen Lebensaltern gaben mir bis jetzt kein positives Resultat.

Ich wollte die Anwesenheit der Gehirnsubstanzen in einigen Theilen der thierischen Organisation aufsuchen.

Ich will zuerst hier erinnern, dass Chevreul in dem Blute die fetten Substanzen gefunden hat, die man in dem Gehirn antrifft. Bekanntlich wurde auch die Anwesenheit des Cholesterins in dem Blute von Felix Boudet angezeigt.

Da die Leber in gewissen Krankheiten beträchtliche Mengen von Cholesterin abscheiden kann, so glaubte ich, dass es wichtig sei, in diesem Organe die Anwesenheit der Oleophosphorsäure und der Cerebrinsäure aufzusuchen.

Wirklich konnte ich bei Behandlung der Leber mit Aether und Alkohol Mengen von Gehirnfetten daraus erhalten.

Dieses Resultat schien mir merkwürdig. Vielleicht reicht diess hin, um die Physiologen zu vermögen, eine Beziehung zwischen dem Gehirn und der Leber anzunehmen.

Ich fand, wie man erwarten konnte, eine ziemlich beträchtliche Menge von Gehirnsubstanz in dem Rückenmark. Dieses Resultat hatte Vauquelin angezeigt.

Ich fand endlich in gewissen Nerven sehr merkliche Mengen von Gehirnsubstanz. Es würde sehr merkwürdig sein, wenn man alle Theile des Nervensystems der Analyse unterwürfe, um zu entscheiden, ob die chemische Untersuchung die Nerven nachweisen kann, welche unter dem Einflusse des Gehirns stehen.

Es ist mir unmöglich, hier alle die physiologischen Anwendungen anzugeben, die aus der Analyse des Gehirns sich ergeben. Indem ich aber Magendie danke, welcher mir die

anatomischen Materialien dargeboten hat, die mir bei meiner Arbeit nützlich waren, will ich noch erinnern, dass er die Güte gehabt hat, die physiologischen Fragen untersuchen zu wollen, welche zu dem in dieser Abhandlung behandelten Gegenstande in Beziehung stehen.

Um endlich die von mir aufgestellten Thatsachen kürzlich zu wiederholen und auf gewisse Behauptungen zu antworten, die Couërbe in der letzten Zeit aufstellen zu müssen geglaubt hat, will ich blos erinnern, dass ich bereits vor langer Zeit angekündigt habe, die Gehirnsubstanz zeige eine weit einfachere Zusammensetzung als die von Couërbe angenommene, dass ferner die darin enthaltenen fetten Substanzen durch die Anwesenheit des Cholesterins und der beiden eigenthümlichen fetten Säuren charakterisirt würden, und dass ich gerade diess in vorliegender Arbeit zu beweisen versucht habe.

III.

Ueber die Lithofellinsäure, nebst Bemerkungen über die Schmelzpuncte einiger Körper im krystallisirten und im amorphen Zustande.

Von

F. WÖHLER.

(Aus den Gött. gel. Anz. 178. 179. St., 11. Nov. 1841.)

1) *Lithofellinsäure.* Die eigenthümliche Substanz, welche kürzlich Hr. Göbel in Dorpat als Bestandtheil einer thierischen Concretion gefunden und unter jenem ganz passenden Namen beschrieben hat, habe ich gleichzeitig aufzufinden und zu untersuchen Gelegenheit gehabt. Da dieser Körper bis jetzt noch so selten ist und durch die Beziehung, in der er vielleicht zur Natur der Galle steht, von physiologischem Interesse werden kann, so mag es nicht überflüssig sein, wenn ich auch meine Beobachtungen darüber mittheile.

Die von mir untersuchte Concretion, die ich in einer Sammlung von pathologischen Producten fand, war leider ohne alle Bezeichnung ihres Ursprunges. Indessen kann man aus ihrer Farbe und dem ihr beigemengten, dem Gallenfarbstoff ähnlichen

Körper mit grösster Wahrscheinlichkeit schliessen, dass sie ein Gallenstein ist, und zwar jedenfalls von einem grössern, wahrscheinlich ausländischen Thiere. Vielleicht ist sie als ein sogenannter Bezoar betrachtet und aufbewahrt worden. Für einen menschlichen Gallenstein ist sie viel zu gross. Sie wog 40 Grammen (= 643 Gran), hatte eine eiförmige Gestalt, eine hell bräunlich-grüne Farbe und Wachsglanz. Sie bestand aus einer grossen Anzahl dünner, leicht von einander ablösbarer Schichten von abwechselnd dunklerer und hellerer Farbe, ohne alles krystallinische Gefüge. Sie enthielt eine Art von länglichem Kern, eine dichte braune Substanz, die in der Hauptsache sich wie die übrige Masse des Steines verhielt, indessen nur halb schmolz und nach dem Verbrennen eine gelbliche Asche hinterliess, die alkalisch reagirte und phosphorsauren und kohlensauren Kalk mit Spuren von Eisenoxyd enthielt. Die eigentliche Masse des Steines schmolz sehr leicht, wie Wachs, stiess dabei weisse, schwach aromatisch, nicht brenzlich riechende Dämpfe aus und verbrannte mit leuchtender Flamme fast ohne Rückstand. In heissem Alkohol war sie, bis auf einen kleinen braunen Rückstand, vollständig löslich. Die Lösung hatte eine grünliche Farbe und setzte das Aufgelöste beim Erkalten, jedoch nur sehr langsam, in kleinen glänzenden, allmählig zu Rinden sich vereinigenden Krystallen ab. Durch wiederholte Auflösung in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle wurde die Lithofellinsäure vollkommen farblos erhalten. Sie bildete, mit Ausnahme der geringen Menge färbender Materie, die ganze Masse des Steines.

Die Krystalle der Lithofellinsäure sind stets sehr klein. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als klare niedrige sechsseitige Prismen mit gerade angesetzten Endflächen. Sie sind hart, leicht pulverisirbar, in Wasser unlöslich, in bedeutender Menge löslich in heissem Alkohol, jedoch nur sehr langsam, und eben so langsam wieder heraus krystallisirend. Die Lösung reagirt sauer. In Aether ist sie nur wenig löslich. Sie schmilzt bei 205° C. und erstarrt, wenn man sie nicht darüber erhitzt hat, wieder krystallinisch, undurchsichtig. Wurde sie aber nur wenige Grade darüber erhitzt, so erstarrt sie zu einer klaren, glasigen, durchaus unkrystallinischen Masse, die durch Reiben stark elektrisch wird. Giesst man Alkohol darauf, so verbreiten sich plötzlich darin mit einer gewissen Regelmässigkeit

eine grosse Anzahl feiner Sprünge, und lässt man eine selbst ganz dünne Schicht Alkohol darauf liegen, so fängt die Masse bald an, sich in ein Aggregat von regelmässigen Krystallen zu verwandeln. Der merkwürdigste Umstand aber, den diese glasige amorphe Lithofellinsäure zeigt, ist, dass nun ihr Schmelzpunct um 100° niedriger ist als der der krystallisirten; sie schmilzt zwischen 105 und 110° zu einer zähen fadenziehenden Masse (s. weiter unten). In Alkohol aufgelöst, kann sie wieder krystallisirt erhalten werden. Erhält man sie längere Zeit bei einer gewissen, noch näher zu bestimmenden Temperatur über ihrem Schmelzpuncte flüssig, so erstarrt sie bisweilen bei dieser Temperatur wieder krystallinisch. — An der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, verflüchtigt sie sich in weissen Dämpfen von schwachem aromatischem Geruch. Sie verbrennt mit leuchtender russender Flamme.

In kaustischem und kohlensaurem Ammoniak ist die Lithofellinsäure leicht löslich. Beim Verdunsten bleibt sie ammoniakfrei zurück. Die Lösung fällt nicht die Kalk- und Barytsalze. In kaustischem Kali ist sie leicht und in grosser Menge löslich. Gesättigt ist die Lösung nur schwach alkalisch und hinterlässt beim Verdunsten eine klare gummiähnliche Masse, die in Wasser leicht löslich, in Kali unlöslich ist. Die Lösung wird durch Salmiak milchig. Säuren bilden darin einen weissen dicken, wie geronnenen Niederschlag, der aber bald zusammensinkt, pulverig wird und nach dem Trocknen weiss und erdig aussieht. Unter dem Mikroskope sieht man, dass er durchaus nicht krystallinisch ist, sondern aus sehr kleinen durchsichtigen Kügelchen besteht. Er ist offenbar die amorphe Varietät der Lithofellinsäure; auch schmilzt er schon bei 105°. In der Concretion ist sie in derselben Form enthalten.

Die Lösung des gesättigten Kalisalzes giebt mit neutralen Silber- und Bleisalzen weisse Niederschläge, die beim Erhitzen der Flüssigkeit weich und pflasterartig werden. Das Bleisalz schien ein anderthalb-basisches zu sein. Es gab 32 p.C. Bleioxyd; nach der Rechnung musste es 32,8 geben. Ein Bleisalz dagegen, welches mit der gesättigten Auflösung der Säure in Ammoniak erhalten war, schien hauptsächlich aus dem zweifach-basischen zu bestehen. Es gab 41,45 p.C. Bleioxyd; nach der Rechnung musste es 39,5 geben.

Das Silbersalz löste sich beim Auswaschen fortwährend auf. Die Lösung setzte beim Abdampfen eine faltige Haut, wie Rahm auf Milch, ab und trocknete, ohne zu krystallisiren, ein. Das krystallisirte Salz, dessen Ettling und Will erwähnen, habe ich auf diese Weise nicht erhalten. Es ist denkbar, dass sich die beiden Zustände der Säure in den Salzen erhalten, und dadurch Salze von zweierlei Eigenschaften hervorgehen. Was sich vom amorphen Silbersalz nicht aufgelöst hatte, nur 0,080 Gr. an Gewicht, gab 0,019 Silber, also 25,0 p. C. Silberoxyd. Will und Ettling erhielten 25,63 und 25,33, Zahlen, die jedenfalls richtiger sind, da sie durch die Analyse grösserer Mengen erhalten wurden.

Die Lithofellinsäure ist in concentrirter Schwefelsäure löslich; durch Wasser wird die Lösung milchig getrübt. Sie ist ferner in grosser Menge in concentrirter Essigsäure löslich; beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie krystallisirt zurück.

Ich habe von der Lithofellinsäure zwei Analysen gemacht.

0,3905 Gr. krystallisirte, bei 150° getrocknete Säure gaben 1,006 Kohlensäure und 0,374 Wasser.

0,3515 Gr. Säure gaben 0,909 Kohlensäure.

Diess giebt für ihre Zusammensetzung *):

	Ber.	Gef.	
40 At. Kohlenstoff	70,83	70,83	71,09
72 — Wasserstoff	10,48	10,60	
8 — Sauerstoff	18,69	18,57	
Atomgew. 4283,4	100,00	100,00.	

Das heisst, die krystallisirte Säure ist $= C_{40}H_{70}O_7 + \dot{H}$, und das Atomgew. der wasserfreien $= 4171$. Nach der einen Analyse, welche Ettling und Will von dem Silbersalze gemacht haben, ist das Atomgew. $= 4212$, nach der zweiten 4276. Für die krystallisirte Säure berechnen sie aus ihren Analysen die Formel $C_{42}H_{74}O_7 + \dot{H}$, was für die wasserfreie Säure 4347,6 als Atomgew. voraussetzt. Ich halte indessen die von mir angenommene Formel für wahrscheinlicher, weil sie in der Anzahl der Kohlenstoffatome mit der der krystallisirten Harze übereinkommt, und die Lithofellinsäure in der That nach allen ihren Eigenschaften nichts Anderes als ein Harz ist.

2) Man kennt jetzt eine ziemlich grosse Anzahl Körper der verschiedensten Natur, die unter gewissen Umständen kry-

*) Kohlenstoffatom = 75,854.

stallisirt, unter anderen amorph sind. Bei dem Uebergange aus dem einen in den andern Zustand ändern sie, wie es scheint, alle ihre physikalischen Eigenschaften, ihre Farbe, ihre Dichtigkeit, ihr Brechungsvermögen, ihre spec. Wärme, ihre Löslichkeit ohne wesentliche Aenderung ihres chemischen Verhaltens. Man kann sogar vermuthen, dass sich die zweierlei Zustände selbst in chemischen Verbindungen erhalten, worauf z. B. die von Berzelius beobachteten krystallisirten und amorphen brenztraubensauren Salze zu deuten scheinen. Das oben erwähnte Verhalten der Lithofellinsäure, im amorphen und krystallisirten Zustande zweierlei Schmelzpuncte zu haben, veranlasste mich, in dieser Beziehung noch andere Körper zu untersuchen. Ich glaube daraus als allgemeinen Satz folgern zu können, dass jeder dimorphe Körper auch zweierlei Schmelzpuncte hat. Ich habe diess wenigstens bei den folgenden Körpern bestätigt gefunden. Zucker, Amygdalin, Pinus-Betaharz (Sylvinsäure) und Lithofellinsäure, alle wohl krystallisirende Körper, erstarren nach dem Schmelzen zu durchsichtigen glasigen Massen, ohne dadurch ihre Krystallisationsfähigkeit verloren zu haben. In diesem amorphen Zustande haben diese Körper ungleich niedrigere Schmelzpuncte als im krystallisirten.

	Krystallisirt, schmilzt bei:	Amorph, schmilzt zwischen:
Zucker	160° C.	90°—100°
Amygdalin	200°	125°—130°
Sylvinsäure	140°	90°—110°
Lithofellinsäure	205°	105°—110°.

Es ist schwer, mit Schärfe den Schmelzpunct der amorphen Körper zu bestimmen, da dem wirklich liquiden Zustande stets eine Erweichung vorangeht, die ihnen gerade eigenthümlich ist. Bei den obigen Temperaturgraden waren die Substanzen so erweicht, dass sie sich in Fäden ausziehen liessen. Eine ähnliche Verschiedenheit im Schmelzpuncte wird ohne Zweifel bei dem Glase im gewöhnlichen und im krystallinischen Zustande (dem sogenannten Réaumur'schen Porcellan) stattfinden, und offenbar gehört auch der durch plötzliche Abkühlung erhaltene braune, durchsichtige, weiche Schwefel hierher. Schon bei einer Temperatur zwischen 90 und 100° nimmt sein Zustand von Erweichung so zu, dass mehrere zusammenlie-

gende Kugeln von selbst in eine Masse zusammengehen. Der krystallisirte Schwefel schmilzt bekanntlich, ohne vorher zu erweichen, bei 111°. Es ist zu vermuthen, dass auch die beiden dimorphen Arten des krystallisirten Schwefels ungleiche Schmelzpuncte haben. Der Schmelzpunct der durchsichtigen, glasigen arsenigen Säure ist wahrscheinlich niedriger als der Verflüchtigungspunct der krystallisirten, und die Schmelzbarkeit der erstern beruht wahrscheinlich darauf, dass sie bei einer gewissen Temperatur vorher amorph wird.

IV.

Ueber die Producte, welche sich bei der Oxydation der flüchtigen Oele von Anis, Sternanis, Fenchel, römischem Kümmel, gemeinem Kümmel, Zimmt und Rainfarren vermittelst des doppelt-chromsauren Kali's bilden.

Von

J. PERSOZ.

(*Compt. rend. T. XIII. No. 8. p. 433.*)

Die verschiedenen Publicationen, welche neuerdings gemacht wurden und die die Producte betreffen, welche gewissen flüchtigen Oelen ihren Ursprung verdanken, wenn sie einigen besonderen Einwirkungen ausgesetzt werden, bestimmen mich jetzt, der Academie einige Thatsachen mitzutheilen, welche ich in Betreff dieser Oele Gelegenheit gehabt habe, aufzufinden, indem ich meine Versuche über den Molecülärzustand der organischen Stoffe fortsetzte.

In der Absicht, zu entscheiden, ob die flüchtigen Oele in die Classe der zusammengesetzten Radicale zu rechnen sind, deren Typen das Benzoyl und das Cinnamyl waren, oder ob sie als Kohlenwasserstoffarten angesehen werden sollen, bald wasserfrei und bald wasserhaltig, habe ich mir vorgenommen, so viel wie möglich die Producte kennen zu lernen, welche die flüchtigen Oele bei Anwesenheit oxydirender Körper erzeugen können. Einen nicht minder grossen Werth habe ich auf die

Bestimmung der relativen Menge dieser Producte gelegt; ein Gegenstand, der mir heut zu Tage zu sehr vernachlässigt scheint.

Indem ich auf die verschiedenen flüchtigen Oele eine Mischung von doppelt-chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser *) wirken liess, erhielt ich die Producte, deren weiter unten Erwähnung gethan werden soll.

Von den flüchtigen Oelen von Anis, Sternanis (*anis étoilée*) und Fenchel erhielt ich:

1) ein in Wasser lösliches Product, flüchtig bei erhöhter Temperatur, und an allen seinen Eigenschaften erkannte ich es für Essigsäure;

2) ein unlösliches Product, das ich durch Filtration trennte und aus welchem ich vermittelst geeigneter Behandlung zwei unverkennbare und bestimmte Säuren zog.

Ich habe der einen den Namen *Umbellinsäure* (*acide ombellique*) gegeben, welcher an das Geschlecht erinnert, zu welchem Anis und Fenchel gehören, und die andere *Badiansäure* (*acide badianique*) benannt, welcher Name wiederum sich auf das Geschlecht des Sternanis (*anis étoilée*) **) bezieht.

Die Umbellinsäure (*acide ombellique*) krystallisirt in sehr schönen Nadeln in der Form von Prismen mit rhombischer Basis; erwärmt schmilzt sie zwischen 175 und 180° C. und siedet zwischen 275 und 280° C. Indessen sublimirt diese Säure bei einem geringern Wärmegrade. Wenn sie z. B. geschmolzen ist und man giesst sie auf eine kalte Fläche aus, so erstarrt sie gleich darauf, aber ehe diese Erstarrung vollständig vor sich gegangen ist, bedeckt sie sich äusserlich mit einer Menge

---

*) Die Mischung bestand aus

	Kilogr.
doppelt-chromsaurem Kali	0,500
Schwefelsäure	1,100
Wasser	4,000

und diente dazu, um ungefähr 50—60 Gr. Oel zu oxydiren, je nachdem die Beschaffenheit des letztern ist.

**) Sowohl diese Namen als auch noch zwei andere, welche ich in dieser Mittheilung den neuen Säuren beigelegt habe, lassen noch viel zu wünschen übrig; allein es giebt noch keine Nomenclatur der organischen Producte, es wurde mir daher schwer, diesen verschiedenen Säuren besser geeignete Namen zu geben.

kleiner krystallinischer Nadeln von der Länge einiger Millimeter.

In dem Augenblicke, wo die Umbellinsäure erstarrt, geht noch eine andere, sehr sonderbare physikalische Erscheinung vor sich, die die Bildung der kleinen Krystallnadeln zu erklären scheint: ich meine eine Menge kleiner Bläschen, welche sich an den Stellen der Säure entwickeln, welche noch nicht erstarrt sind. Diese Bläschen, indem sie sich anhäufen, zerplatzen gewöhnlich an der Oberfläche der noch flüssigen Säure. Die Umbellinsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser, ihre Auflösung röthet kaum das Lakmuspapier; etwas löslicher ist sie in heissem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten desselben heraus. In Alkohol ist sie leicht löslich, besonders in warmem, so dass eine warme und gesättigte alkoholische Auflösung beim Erkalten gerinnt. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die Umbellinsäure sehr wenig löslich in Aether; in Folge dieser Unlöslichkeit kann man sie von der Badiansäure, welche sie begleitet, trennen, die hingegen in Aether sehr leicht löslich ist.

Die meisten mit der Umbellinsäure hervorgebrachten Reactionen stimmen mit denen überein, welche man mit der Benzoësäure oder mit der Zimmtsäure erzeugt. In Berührung mit reiner concentrirter Salpetersäure giebt die Umbellinsäure eine zusammengesetzte Säure, in welcher sich die Elemente von salpetrigsaurem Gase vorfinden. Mit den Basen bildet sie Salze (Umbellate), welche grosse Aehnlichkeit mit den benzoësauren haben. Mehrere dieser Salze sind krystallisirbar, dergleichen sind: umbellinsaures Ammoniak, Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd.

Die Badiansäure (*acide badianique*) krystallisirt in prismatischen strahlenförmigen Nadeln, die in Gestalt der Schwämme zusammengruppirt sind. Sie ist weit löslicher in Wasser und röthet viel deutlicher die Lakmustinctur als die Umbellinsäure; sie ist ferner leicht löslich in Alkohol und in Aether. Ich kann noch nicht entscheiden, ob diese Säure, welche ich nur in geringer Quantität erhalten habe, ein aus der Umbellinsäure entstandenes Product ist.

Römisches Kümmelöl (Cuminum cyminum) *). Cahours

*) Dies. Journ. Bd. XXIII. S. 321.

und Gerhardt haben kürzlich über dieses Oel eine ausführliche Arbeit veröffentlicht; sie glauben, dass es zusammengesetzt sei aus Cuminol und Cymen. Nach der Ansicht dieser Chemiker würde das Cuminol aus den letzten Producten der Destillation des flüchtigen Kümmelöles erhalten und, möge es nun isolirt oder in dem Kümmelöl mit dem Cymen vereinigt sein, wäre fähig, sich zu oxydiren und eine bei 90° C. schmelzbare Säure zu erzeugen. Sie haben ihr den Namen *Cuminsäure (acide cuminique)* gegeben *).

Ich stellte selbst Versuche über mehrere Gattungen der flüchtigen Kümmelöle an und habe bei diesem Oele bemerkt, dass, wenn es dem oxydirenden Einflusse einer Mischung von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure unterworfen wird, es sich in Essigsäure und in zwei neue, sehr charakteristische Säuren, die ich bezeichnen werde, verwandelt, die eine, unter dem Namen *Cyminsäure (acide ciminique)*, welche an den specifischen Namen der Pflanze erinnert, die das flüchtige Kümmelöl liefert, und die andere, unter dem Namen *Cuminocyminsäure (acide cumino-ciminique)*, die zu gleicher Zeit die näheren specifischen Namen dieser Pflanze angiebt. Die Cyminsäure ist glänzend weiss, sehr ähnlich dem Wallrath. Sie erscheint in prismatischer Gestalt mit rhombischer Basis; ihre Krystalle sind einfache oder Zwillingskrystalle, je nach der Flüssigkeit, in der sie entstanden sind. Indem man diese Säure in Alkohol umkrystallisirt, erhält man grosse Krystalle, welche man für Gipskrystalle halten könnte; sie krystallisirt in lanzettenförmiger Gestalt. Bei einer Temperatur von 115°C. schmilzt sie; wird die Temperatur noch erhöht, so verflüchtigt sie sich, ohne sich zu zersetzen.

Sie ist geschmacklos, wenig löslich in kaltem Wasser, hingegen leicht löslich in Alkohol und in Aether, und kann aus diesen Auflösungen leicht krystallisirt erhalten werden. Krystallisirte Essigsäure löst sie in der Wärme in allen Verhältnissen auf; beim Erkalten giebt die Auflösung regelmässige und prismatische Krystalle. Die chemischen Eigenschaften dieser Säure können beinahe mit denen der Benzoësäure verwechselt

---

*) Dies. Journ. Bd. XXIII. S. 329.

werden, wenigstens in ihrem Verhalten zur Salpetersäure, und des Ammoniaksalzes, so wie derer der Baryterde, des Eisenoxyduls, Eisenoxyds, Manganoxyds, Blei- und Silberoxyds.

Cuminocyminsäure (acide cumino - ciminique). Wenn man das oxydirende Gemisch von Schwefelsäure, Wasser und saurem chromsaurem Kali auf das flüchtige Oel des Kümmels wirken lässt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht höher steigt, als ungefähr 60—70°, so erhält man anfangs durch Abkühlung der Flüssigkeit ein festes Product, das viel Cyminsäure enthält und das man durch Filtration von der Flüssigkeit trennt. Letztere bringt man hierauf zum Sieden und erhält sie einige Minuten lang darin; sie braust dabei auf, und zu gleicher Zeit sieht man auch sich eine weisse krystallinische Substanz bilden, die sich ausscheidet und welche die Säure ist, der ich den Namen Cuminocyminsäure gegeben habe. Sie hat sehr merkwürdige Eigenschaften. Erhitzt, verflüchtigt sie sich vollständig, ohne in den flüssigen Zustand überzugehen und ohne sich zu zersetzen. Sie besitzt eine grössere Dichtigkeit als das Wasser, in welchem sie unlöslich ist, wie auch in Alkohol, Aether und in den meisten anderen Flüssigkeiten. Man kann sie mit Schwefelsäure sieden, ohne dass sie auch nur die geringste Färbung erfährt, aber in diesem Zustande verändert die Cuminocyminsäure ihre physikalischen Eigenschaften, indem sie nach der Einwirkung der Schwefelsäure sich auf einige Augenblicke in der Auflösung in Wasser erhalten kann. In den Reactionen, welche sie hervorzubringen fähig ist, stimmt sie mit denen der Umbellin- und Cyminsäure überein.

Das flüchtige Oel des *gemeinen Kümmels (Carum carvi)* *) oxydirt wie die vorhergehenden Oele, erzeugt ebenfalls Essigsäure und zu gleicher Zeit noch eine andere Säure, welche ich aber noch nicht habe isoliren können, weil sie grösstentheils durch die Chromsäure zerstört wird.

Das flüchtige Oel des *Zimmts* verwandelt sich unter Einfluss des oxydirenden chromsauren Gemisches in Benzoësäure und Essigsäure **).

---

*) Vgl. Schweizer in d. Journ. Bd. XXIV. S. 257.

**) Bei der Oxydation des Zimmtöles durch die Chromsäure bildet sich ausser der Benzoësäure eine bedeutende Quantität von reinem Benzoylwasserstoff. (R. F. M.)

Das flüchtige Oel von *Rainfarren (Tanacetum vulg.)*, durch eine Chromsäureauflösung oxydirt, giebt eine nicht unbedeutende Menge Campher, welcher ganz identisch mit dem Lorbeercampher ist. Ist dieser Campher in dem Oele fertig gebildet enthalten, oder ist er ein Product der Oxydation? — eine Frage, welche noch zu beantworten übrig bleibt.

Nicht ohne Interesse werden die Chemiker sehen, dass die flüchtigen Oele von Anis, röm. Kümmel und gem. Kümmel, gebildet durch die Pflanzen derselben Familie und unter sich so verschieden durch die Beschaffenheit der eigenthümlichen Säuren, welche aus ihnen hervorgehen, sich dennoch alle durch Bildung eines beständigen Productes, der Essigsäure nämlich, mit einander verbinden.

Wenn die Entdeckung der neuen Säuren, deren Existenz ich so eben beschrieben habe, nur zum Resultate haben sollte, das Verzeichniss der schon vorhandenen organischen Säuren zu vergrössern, so würde sie sehr wenig Werth in meinen Augen haben. Bald hoffe ich mehr Interesse mit ihrer Existenz zu verknüpfen, indem die Molecülärbeziehung, welche zwischen diesen vier Säuren und der Benzoësäure, Zimmtsäure und Salicylsäure stattfindet, mit welchen sie übrigens so grosse Analogie haben, daraus hervorgeht.

V.

Ueber den Werth einiger chemischer Erfahrungen für die Arzneiwissenschaft.

Von

JOH. CARL LEUCHS in Nürnberg.

Es ist schon oft und, wie ich glaube, mit Recht darüber geklagt worden, dass die Aerzte die Lehren der Chemie zu wenig berücksichtigen, obgleich sie aus denselben vielfachen Nutzen nicht blos für das Allgemeine ihrer Kunst, sondern auch bei einzelnen Krankheiten ziehen könnten.

Freilich kann man dagegen auch anführen, dass die Chemiker den Aerzten wenig vorgearbeitet haben, da die bisherigen Untersuchungen der thierischen Körper noch ziemlich mangelhaft und unvollständig sind.

Indessen würde sich dieser Mangel bald geben, wenn Aerzte und Chemiker im Verein zusammen wirken wollten.

Der thierische Körper besteht nicht blos aus Gallerte, Schleim, Faserstoff und Eiweissstoff, sondern er enthält auch unorganische Körper, namentlich Kalkerde, Talkerde, Kieselerde, Schwefel, Phosphor, Eisen, Kupfer, Natron, Kali, Mangan etc.,

und zwar nicht als zufällige, sondern *als wesentliche Bestandtheile*, d. h. als solche, *die zu seinem Bestehen durchaus nothwendig sind.*

Giebt man aber diess zu, wie man nicht anders kann, so folgt daraus, dass der thierische Körper, um zu wachsen, ja um nur zu bestehen (da er bei der beständigen Abnutzung aller Theile einer steten Ergänzung bedarf), einer Zuführung aller dieser unorganischen Körper bedarf, oder, richtiger gesagt: *einer Zuführung aller Körper, die zu seinem Bestehen nothwendig sind und die er nicht aus irgend einem andern Körper zu erzeugen vermag.*

Nun ist es wohl nach unseren Erfahrungen denkbar, dass der thierische Körper aus Faserstoff, Schleim, Gallerte, Eiweiss, ja vielleicht selbst aus Stärkemehl mit Hülfe des Stickstoffes der Luft Faserstoff, Gallerte und Fett erzeugen kann, aber Niemand wird wohl die Behauptung aufstellen können, dass er im Stande sei, aus Schleim oder irgend einem rein organischen Körper Kalkerde, Talkerde, Kieselerde, Schwefel, Phosphor, Eisen und Mangan zu erzeugen.

Vermag er diess aber nicht, so müssen die Kalk-, Talk-, Kiesel-, Schwefel-, Phosphor-, Eisen- und Mangantheile, welche der Körper zu seinem Bestehen überhaupt oder zu seiner naturgemässen Ausbildung insbesondere bedarf, ihm besonders als Nahrungsmittel zugeführt werden, d. h. das Thier, der Mensch muss nicht blos Stärkemehl, Gallerte, Faserstoff und Fett (in reinem Zustande gedacht) als Nahrungsmittel erhalten, *sondern auch Kalk-, Kiesel- und Talkerde, Schwefel, Phosphor, Eisen und Mangan, oder Körper, welche diese Stoffe in hinreichender Menge enthalten.*

Dieser Satz ist zwar hin und wieder schon als Wahrheit anerkannt, aber noch nicht hinlänglich, und namentlich nicht von den Aerzten beachtet.

Wäre diess, so hätten nicht erst neuerlich namentlich französische Gelehrte eine grosse Anzahl Hunde mit stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nahrungsmitteln, mit Zucker, mit Fett, mit Gallerte und mit Stärkemehl zu Tode gefüttert und den falschen Schluss gezogen, dass stickstofffreie Nahrungsmittel, Gallerte, Fett und andere einfache Stoffe nicht nähren.

Nahrung giebt das eine wie das andere, aber zum Bestehen des thierischen Körpers reicht eins so wenig wie das andere allein hin, da derselbe eben so wenig blos aus Fett, als aus Gallerte, Faserstoff und Zucker gebildet ist und *gebildet werden kann.*

Das negative Resultat aller dieser Versuche war daher vorauszusehen, entscheidet aber nichts.

Hätten die Versuchansteller die Hunde mit jungen Hühnern,

mit Eiern, mit Milch und mit Reis gefüttert, so wären sie zwar nicht bei allen gleich gut gediehen, aber doch nicht den Hungertod gestorben, da diese Körper neben Gallerte, Stärkemehl, Schleim und Eiweiss auch Kalkerde, Phosphorsäure, Eisen und andere Stoffe enthalten und somit der Entwickelung und Erhaltung des thierischen Körpers mehr Hülfsmittel darbieten als ein einfaches Nahrungsmittel.

Viele Erfahrungen zeigen die Nothwendigkeit der Zuführung verschiedener Körper als Nahrungsmittel.

Die Hühner z. B. leben von Getreide und anderen Samen, von Würmern und verschiedenen kleinen Insecten, welche zwar Kalkerde enthalten, aber nicht in solcher Menge, dass sie beim Eierlegen die grosse Menge Kalkerde herbeischaffen könnten, die zur Bildung der Eischale nöthig ist, welche letztere aus 90 kohlensaurem Kalk, 6 phosphorsaurem Kalk, nebst etwas phosphorsaurem Talk und 4 thierischen Substanzen besteht.

Zur Zeit des Eierlegens fressen sie daher häufig Kalkerde (Mörtel und dergleichen) und helfen so einem Naturbedürfnisse ab.

Sind sie aber unter Verhältnissen, wo sie keine Kalkerde erhalten können, z. B. in einem Stalle eingesperrt, der keine Mörtelwände hat, oder in einer Gegend, wo blos Thonerde ist, so legen sie zwar auch Eier, und die Natur sucht diesen auch eine kalkige Schale zu geben, aber die dazu nöthige Kalkerde wird aus ihren eigenen Knochen genommen, gemäss dem Gesetze, dass die Natur dasjenige, in dessen Schaffung sie begriffen ist (hier also das Ei), trotz aller Hindernisse zu schaffen (bilden) sucht, müsse es auch *auf Kosten oder zum Nachtheil des Vorhandenen* geschehen.

Aber die ihrer Kalkerde mehr oder weniger beraubten Knochen werden nun schwach, verlieren ihre Festigkeit, die Hühner können endlich nicht mehr stehen und sterben, wenn die Kalkerdeentziehung in dieser Art eine Zeitlang fortdauert.

Der gleiche Fall, der bei dem Eierlegen der Hühner eintritt, ereignet sich bei der Schwangerschaft der Frauen, wo die Kalkerde und die anderen unorganischen Bestandtheile, welche zur Bildung des Kindes nöthig sind, aus der Mutter selbst genommen werden, wenn die Nahrungsmittel, die sie geniesst, dieselben nicht in gehöriger Menge darbieten.

Daher erklären sich eine Menge Erscheinungen, deren Grund man bisher theils gar nicht erkannte, theils auf anderem Wege suchte. Wenn schwangere Frauen Kreide oder Eierschalen essen, so thun sie etwas sehr Zweckmässiges und sind jedenfalls klüger als die Aerzte, welche diess *„ein sonderbares Gelüste"* nannten.

Wenn Frauen, welche die besten Zähne hatten, diese nach einigen Wochenbetten verlieren, wenn andere durch jedes Wo-

chenbett einen oder zwei Zähne verlieren, wenn bei stillenden Frauen häufig Weichwerden der Zähne beobachtet wird, so erklärt sich diess sehr einfach daher, dass die Nahrungsmittel, welche sie genossen, nicht die nöthige Menge Kalkerde, Kieselerde, Phosphorsäure und Flusssäure enthielten, als im ersten Falle zur Bildung des Kindes, im letzten zur Bildung der Milch nöthig war, und die Natur daher das Fehlende aus ihren Zähnen entnahm, die dadurch krank, schwach und mürbe werden und verloren gehen.

Wenn das Zahnen der Kinder so viele Uebel mit sich bringt, ja für so viele eine Ursache des Todes wird, so liegt diess nur in der Verkennung der so eben entwickelten Wahrheiten. Die Natur will, wenn es Zeit ist, die Zähne bilden und bildet sie, aber sie hat nicht die Mittel dazu, wenn das Kind nicht entweder bereits so stark ist, dass es die erdigen und andere Theile *ohne Nachtheil* aus den Knochen und anderen Körpertheilen entnehmen kann, oder wenn es nicht Nahrungsmittel enthält, die sie darbieten.

Wie wenig kennen daher Aerzte und Eltern die Natur, welche Kinder mit Salep, mit Sago und mit Zuckerwasser auffüttern wollen.

Der Salep und der Sago enthalten höchstens 1 p.C. erdige Theile. Um 1 Loth Zähne zu bilden, müssten daher wenigstens 200 Loth davon genossen werden, vorausgesetzt, dass der Körper das Vermögen hat, alle darin enthaltene Kalkerde sich gleich anzueignen, was allen Erfahrungen widerstreitet.

Der Zucker enthält nur, in sofern er damit verunreinigt ist, Kalkerde (der raffinirte daher zuweilen viel). Aber er hat weder Phosphorsäure, noch Schwefel, noch Flusssäure.

Die Milch enthält neben Fett, Käsestoff, Eiweiss und Zukker auch Phosphorsäure, Flusssäure, Kalkerde, Talkerde, Natron und Eisen, also alle Bestandtheile, welche sich auch in den Knochen und Zähnen finden, und nicht umsonst hat die Natur sie zur ersten Nahrung bestimmt.

Welches sind nun die Erscheinungen, wenn das Kind Zähne bilden will, ohne die Mittel dazu zu besitzen?

Es zahnt durch die Glieder, sagen die Aerzte, d. h. die Glieder und Knochen werden krankhaft (schwach), da ihnen Theile entzogen werden, die zur Bildung der Zähne nothwendig sind; es verfällt in die englische Krankheit, über welche schon so viel Leeres geschrieben, so viel vergeblich gestritten wurde und gegen welche so viele nutzlose Mittel angewandt wurden, da man die wahre Ursache verkannte.

Aehnliche Nachtheile wie die, welche entstehen, wenn der Körper Kalkerde bedarf und sie nicht erhält, müssen entstehen, wenn er z. B. zur Bildung oder Erhaltung irgend eines Kör-

pertheiles Phosphor, oder Schwefel, oder Flusssäure, oder Mangan, oder Eisen nöthig hat und diese Stoffe nun Körpertheilen entzieht, welche sie zwar besitzen, aber zu ihrem gesunden Bestehen auch auf die Länge nicht entbehren können, z. B. Schwefel und Mangan der Leber, Phosphor dem Hirn, und dadurch diese in leidenden Zustand versetzt.

Gewiss entstehen auf diese Art viele Krankheiten, deren Entstehung bis jetzt noch nicht bekannt ist, und es ist hier ein weites Feld der Nachforschung geöffnet, das der Chemiker im Verein mit dem Arzte untersuchen muss und auf das er im Interesse der Menschheit nicht bald genug geleitet werden kann.

VI.

Literarische Nachweisungen.

Archiv der Pharm. Von Brandes und Wackenroder. Sept. 1841.

Ueber das chemische Verhalten der Gallussäure und Eichengerbsäure nach neuen Untersuchungen. Von Wackenroder.
Ueber das Bleichen des gelben Bienenwachses. Von Ingenohl.
Ueber den Gehalt verschiedener Wachsarten an Wachssäure. Von R. Brandes.

Dasselbe. October 1841.

Wackenroder, über das chem. Verhalten der Gallussäure etc. Fortsetzung.
Aufsuchung des Arseniks in den zweiten Wegen. Von Meurer.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1841. No. 9.

Ueber einige Elektro-Nitrogurete. Von Grove. (Uebersetzung.)
Ueber die spec. Wärme des Kohlenstoffes in seinen verschiedenen Zuständen. Von de la Rive und Marcet. (Uebersetzung.)

VII.

Ueber die verschiedenen Zuckerarten und verwandte Verbindungen, in Beziehung auf ihr optisches Verhalten und dessen praktische Anwendung.

Von

VENTZKE.

Péligot in seinen „*Untersuchungen über die Zuckerarten* *)“ führt mancherlei Gründe an, warum noch so viele Dunkelheiten hinsichtlich der chemischen Natur der zuckerigen Substanzen herrschen. Sind diese Gründe wahr, so erscheint die Mittheilung der nachfolgenden Bemerkungen, trotz ihrer Geringfügigkeit, einigermaassen gerechtfertigt.

Die Direction der Schickler'schen Zuckerfabrik in Berlin, eifrigst bemüht, das stete Fortschreiten ihrer industriellen Anlagen zu sichern, hat mich durch ihre Liberalität in den Stand gesetzt, die nöthigen Versuche anzustellen, was mit dem grössten Dank anzuerkennen ich mich verpflichtet halte.

I. *Circular-Polarisation wässriger Lösungen der Zuckerarten.*

Diese schöne Entdeckung Biot's muss dem Chemiker und Techniker gleich willkommen sein; denn wenn man guten Grund hat, zu glauben, dass verschieden polarisirende Körper *nicht* identisch sind, so wird der Chemiker gewiss veranlasst sein, Substanzen, welche er bis jetzt für geringe Modificationen anderer gehalten hat, näher in's Auge zu fassen, und wenn es ihm gelingt, sie bestimmter zu charakterisiren und gesondert hinzustellen, so wird auch die technische Praxis dabei nur gewinnen können. Denn wenn hätte grössere Klarheit in der Wissenschaft nicht über kurz oder lang den heilsamsten Einfluss auf das Verfahren der Fabriken geäussert?

1) *Beschreibung des Apparates.*

Gleiche Buchstaben bezeichnen in allen Figuren dasselbe.

Mit einem beliebigen festen Gestell *A* Fig. 1 ist ein etwa 18″ langes, 2″ breites und ½″ starkes Bret *B*, *B* durch ein

*) Dies. Journ. Bd. XV. S. 68.

Gelenk C so befestigt, dass es in allen beliebigen Winkeln mit dem Horizont gestellt werden kann. Diess Bret trägt:

1) einen hölzernen, in der Mitte durchlöcherten Ständer K, auf dem eine runde Scheibe D festgeschraubt ist, auf welcher in der Mitte ein Nicol'sches Prisma befestigt ist, wie E^I zeigt.

Diese Prismen werden bekanntlich so verfertigt, dass ein natürliches Rhomboëder (Fig. 4 u. 5) des Isländischen Doppelspathes, dessen Spaltflächen ge und fh einen Winkel von über 70° bilden, so abgeschliffen wird, dass sie nunmehr 68° haben, worauf das Rhomboëder senkrecht mit dem Hauptschnitte des Krystalles und rechtwinklig mit den neuen Endflächen so durchgeschnitten wird, wie Fig. 5 (natürliche Grösse) in ekf in der Seitenansicht und Fig. 4 in der Vorderansicht es zeigt. Nachdem diese schrägen Schnittflächen wohl polirt sind, werden sie wiederum mit Canadabalsam zusammengeklebt, wodurch die gewünschte Wirkung erreicht wird, das zweite Bild fast zu vernichten und so sehr seitwärts abzulenken, dass es bei gehöriger Blendung niemals gesehen werden kann. Ich fand es zweckmässig, die vier langen Seitenflächen matt schleifen und mit einer matten schwarzen Farbe überziehen zu lassen, was die Spiegelung aufhebt.

Diess Prisma E^I ist mit einem Zeiger fest verbunden, so dass beide um ihre Axe beliebig nach rechts und links gedreht werden können, während die Scheibe D stets feststeht. Letztere ist mit einer Gradeintheilung so versehen, dass der Nullpunct senkrecht über den Mittelpunct, 180° (= einem Halbkreis) senkrecht unter jenen fällt;

2) einen Ständer F, auf dem ein zweites Nicol'sches Prisma E^{II} so in einer Hülse steckt, dass es um seine Axe beliebig gedreht, dann aber durch eine Stellschraube auf einem bestimmten Puncte genau befestigt werden kann;

3) zwei kürzere Ständer G^I und G^{II}, welche hoch und niedrig zu stellende Gabeln d halten, auf welche eine innen mit schwarzem Sammet überzogene Röhre H gelegt werden kann;

4) einen Ständer G^{III}, welcher eine kleine Argand'sche Lampe I von gewöhnlicher Construction trägt. Ihr Docht hat 5''' Diameter.

In die Röhre H werden starke Glasröhren K Fig. 2 u. 3 von ungefähr 3½''' (7—8 Mm.) Weite gesteckt, welche genau

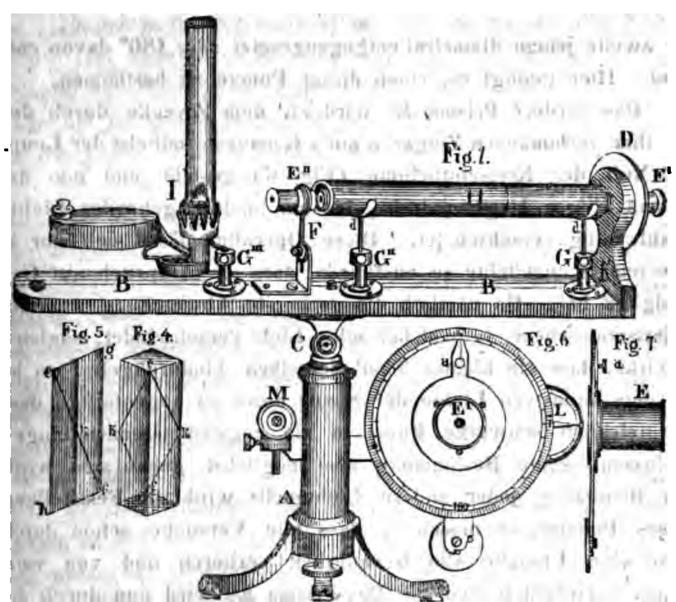
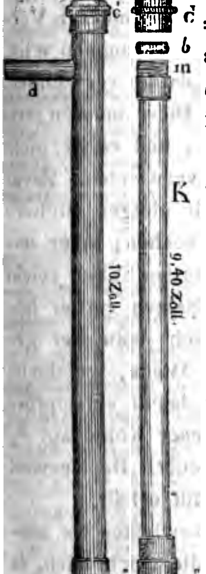


Fig. 2 u. 3.



von bestimmter Länge sind, nämlich 234 Mm. = 9'' 10,97'''. Diese ist bei allen Versuchen als *Normallänge* zu Grunde gelegt. Glasplatten *b* verschliessen diese Röhren oben und unten, indem messingene Hülsen $C^{I}C^{II}$ aufgeschraubt werden, welche mit einem Korkscheibchen auf die Glasplatte gleichmässig drücken.

Fig. 6 stellt die Gradscheibe mit dem Prisma E^{I} von vorn, Fig. 7 dieselbe in der Seitenansicht dar.

2) *Gebrauch des Apparates.*

a) Bestimmung des Nullpunctes. Wenn ein Lichtstrahl durch ein Nicol'sches Prisma geht und man betrachtet ihn durch ein zweites derselben Art, so wird man, indem man eins der beiden um seinen Mittelpunct dreht, zwei Puncte bemerken, in welchen bekanntlich das polarisirte Licht völlig verschwindet. Wird der erste Punct mit Null bezeichnet, so liegt

der zweite jenem diametral entgegengesetzt oder 180° davon entfernt. Hier genügt es, einen dieser Puncte zu bestimmen.

Das vordere Prisma E^I wird zu dem Zwecke durch den mit ihm verbundenen Zeiger *a* auf's Genaueste mittelst der Loupe auf Null der Kreiseintheilung (Fig. 6) gestellt und nun das Prisma E^{II} so lange gedreht, bis ein hindurchgehender Lichtstrahl völlig verschwindet. Diese Operation lässt sich nur in directem Sonnenlichte so ausführen, dass sie Anspruch auf Genauigkeit hat. Da nämlich die geringste Abweichung von der Polarisationsebene, in welcher alles Licht verschwindet, sogleich bewirkt, dass ein kleiner Theil desselben hindurchgeht, so ist bei dem intensiven Lichte der Sonne diess so augenfällig, dass der wirklich schwarze Punct in die engsten Grenzen eingeschlossen, seine Bestimmung also möglichst genau sein wird. Bei Benutzung jeder andern Lichtquelle wird die Feststellung dieses Punctes so unsicher, dass alle Versuche schon durch diese eine Ursache alle Genauigkeit verlieren und von vorn herein verwerflich sind. — Das Prisma E^{II} wird nun durch die Stellschraube unverrückbar befestigt.

Da die Bestimmung des Nullpunctes nur bei besonderen Veranlassungen und sonst nur der Controle wegen vorgenommen wird, so kann man um so mehr alle Aufmerksamkeit darauf verwenden.

b) Zwischenbringen der Auflösungen. Diese müssen stets möglichst farblos und klar dargestellt werden, und es ist nicht genug zu empfehlen, alle Sorgfalt hierauf zu verwenden. Zwar kann man etwas gefärbte Lösungen noch mit einiger Sicherheit, wie ich weiterhin zeigen werde, untersuchen; aber unklare verhindern jede Bestimmung. In den meisten Fällen reicht gekörnte Knochenkohle (von allen löslichen Salzen vorher befreit) zur Entfärbung aus. Ich bediene mich dazu der gewöhnlichen Reagircylinder von verschiedener Weite, welche im Boden mit einer kleinen, durch Filtrirpapier leicht verstopfbaren Oeffnung versehen sind, die man mit jener Kohle auf ¾ ihrer Länge anfüllt und so die Flüssigkeit durch Deplacement filtrirt, indem man den obern Raum stets gefüllt erhält.

Nun folgt die Bestimmung des spec. Gewichtes bis mindestens auf Tausendtheile genau. Hierzu bediene ich mich, da die Röhren nur circa ½ Cub.″ (9—12 Cb. C.) fassen, kleiner 5″ (130 Mm.) langer Aräometer, welche den Vortheil gewähren, dass man auch mit geringen Quantitäten arbeiten kann.

Nachdem die Verschraubung c^{II} (Fig. 2) die untere Glasplatte fest angedrückt hat, wird die Röhre so gefüllt, dass die Fläche der Flüssigkeit etwas convex bei *m* übertritt, worauf man die Glasplatte so aufdrückt oder schiebt, dass keine Luft in die Röhre dringen kann. Nun schraubt man die Hülse C^{I} mit der darin befindlichen Korkplatte auf und reinigt die Aussenseiten der Platten bestens. In den hohlen Cylinder *H* (Fig. 1) eingeführt, wird die Röhre so auf die Halter *d* gelegt, dass die Verschraubung c^{I} in die Mittelöffnung des Ständers *K* reicht, damit sie dicht an das Prisma E^{I} stösst. Die Halter *d* werden durch ihre Stellschrauben so gerichtet, dass die Axen der Prismen und der Röhre genau zusammenfallen. Diese Axe muss verlängert auf den hellsten Theil der Flamme der Lampe *I* treffen, welche ebenfalls in dem Ständer G^{III} leicht auf und nieder stellbar ist.

c) Beobachtung. Wie oben vorausgesetzt, steht das Instrument auf dem Nullpunct. Sieht man jetzt durch das Prisma E^{I} nach der Lampenflamme, so wird, im Fall die farblose Flüssigkeit keine Circular-Polarisation hervorbringt, Verdunkelung stattfinden, wie diess z. E. durch reines Wasser geschieht. Im entgegengesetzten Falle erscheint sie hell und mit der Farbe der Flamme. Nun *drehe* man das vordere Prisma E^{I} *nach rechts* herum. Erscheinen Farben in der Reihenfolge von

hellblau,
dunkelblau,
violett,
purpur,
roth,
orange,

so ist die *Polarisation nach rechts* unzweifelhaft; zeigt sich diese Farbenfolge bei der *Drehung* von E^{I} *nach links*, so ist es eben so sicher, dass die *Circular-Polarisation nach links* stattfindet. — Sobald ein Roth erscheint, welches zwischen Purpur und Orange liegt, werden die Grade abgelesen, welche, von Null an gerechnet, der Zeiger angiebt.

Um durch Vergleichung diesen wichtigen Punct genau treffen zu können, habe ich in *M* (Fig. 6) ein geschlossenes Röhrchen angebracht, welches ebenfalls nach der Flamme gerichtet ist. Es ist mit einer Flüssigkeit gefüllt, die, unveränderlich beim Einflusse des Lichtes und der Wärme, stets denselben rothen Farbenton zeigt, der hier verlangt wird. Es war

nicht leicht, eine solche Flüssigkeit zu finden. Den Bemühungen des Hrn. Dr. Marchand gelang es, die schöne Entdekkung zu machen, dass eine wässrige Lösung des indigsauren Eisenoxyds diesem Zwecke auf eine ausgezeichnete Weise entspricht. Es gehört eine geringe Uebung dazu, um den gesuchten Farbenton mit dem constanten der Lösung in Uebereinstimmung zu bringen. Ich werde auf die Einzelheiten dieser Methode bei der Erörterung des technischen Gebrauches dieses Apparates wieder zurückkommen.

3) Gründe für die angegebene Construction des Apparates.

Dass ich statt der von Biot *) beschriebenen Vorrichtung ein Nicol'sches Prisma statt des Spiegels zur Polarisation und ein gleiches Prisma zur Analyse des durch die Flüssigkeit gegangenen Lichtes anwende, bedarf bei der jetzt so allgemeinen Anwendung und den anerkannten Vorzügen dieser Prismen keiner Rechtfertigung. Indem das eine Bild fast fortgeschafft und eine *grosse Helligkeit* erreicht wird, ist man im Stande, die Beobachtungen leichter und sicherer zu vollführen als sonst wie. — Worauf ich besondern Werth lege, ist die durch die grosse Helligkeit mögliche, sehr genaue Bestimmung des Nullpunctes auf die oben angegebene Weise. Ist er einmal in directem Sonnenlichte festgestellt, so bedarf es keiner Verschiebung der Theile, wenn man, wie Biot auch thut, die Röhre mit der zu prüfenden Flüssigkeit frei zwischen die Prismen legt, und nicht, wie diess auch versucht worden ist, unmittelbar 2 Prismen an eine solche Röhre anschraubt. Durch diese Construction ist man gezwungen, den ganzen Apparat bei jeder neuen Füllung der Röhre auseinander zu nehmen, und man kann den Nullpunct dann nur nach etwa angebrachten Zeichen bestimmen. Dass diess aber weniger zuverlässig ist, kann schon daraus abgenommen werden, dass eine Verschiebung, die kaum mehr als den zehnten Theil eines Grades beträgt, eine Differenz von nahe einem p. C. hervorbringt bei Bestimmung vom Rohrzuckergehalt, wo dieser mit Sirupszucker gemengt vorkommt: und diess ist gerade die am häufigsten zu lösende Frage bei der Anwendung des Apparates für technische Zwecke. Der zehnte Theil

*) *Ann. de Chim. T. LXIV. p. 401.*

eines Grades an einem so kleinen Kreise wie dem einer Prismenfassung beträgt aber nicht über ein Hunderttheil einer preuss. Linie. Die Einfachheit jener Construction mit Aufschraubung der Prismen wird durch die Festigkeit in der Handhabung mehr als aufgewogen, wo es sich um Vergleichung vieler Zuckersorten handelt und wo, der Sicherheit wegen, man die Versuche mehrere Male und schnell hinter einander wiederholen muss. Der scheinbar complicirtere Apparat verdient hier wegen seiner äusserst einfachen Handhabung meiner Ueberzeugung nach vorgezogen zu werden.

Wenn Frankreichs Himmel nach Biot's eigenem Geständnisse schon durch das wechselnde Licht den Beobachtungen höchst lästige Schwierigkeiten in den Weg legt, wie viel mehr muss diess in den nördlichen Gegenden der Fall sein. Ich konnte nicht eher zu festen Resultaten gelangen, bevor ich durch Anwendung einer guten, möglichst gleichförmig brennenden Lampe diesen Uebelständen zu begegnen suchte. Blendend weisse Wolken wirkten anders als weisse Gegenstände auf der Erde, der einförmig grauweisse Himmel anders als der bläulich-weisse der helleren Tage; näher am Horizont, und wenn das Licht von Stellen des Himmels kommt, die es schon stärker als gewöhnlich polarisirt zurückwerfen, schien mir der Einfluss wieder ein anderer zu sein. Jedenfalls ist die Lebhaftigkeit der Farbentöne unter jenen verschiedenen Umständen verschieden, und diess beeinträchtigt die Beobachtung schon sehr. Bei der Anwendung des Verfahrens auf die Fabrication an die Tageszeit und den Zustand der Atmosphäre gebunden zu sein, würde nicht blos höchst unbequem, sondern auch bei Fragen, deren Lösung sogleich erfolgen soll, schadenbringend sein, denn in gewissen Jahreszeiten dürften hier zu Lande Wochen vergehen, ehe ein dauernd günstiges Licht für die Versuche erscheint.

Schon Biot hält die Bestimmung der Abweichung nach links oder rechts durch Beobachtung des rothen Farbentones, der dem purpurrothen folgt, für leicht ausführbar. Da ich nun durch Hinzufügung einer Flüssigkeit, welche stets die verlangte Färbung zeigt, dafür gesorgt habe, dass diese Beobachtung nicht von der Uebung und gleichsam von dem Farbengedächtnisse des Beobachters abhängig gemacht wird, glaube ich den

Apparat für Viele leichter brauchbar eingerichtet und seine Anwendung mehr gesichert zu haben.

Da so durch unmittelbare Vergleichung die gesuchte Abweichung bestimmbar wird, konnte ich mich um so weniger veranlasst finden, die Anwendung des einfarbigen Lichtes durch Gebrauch des rothen Glases vorzuziehen, zumal da hierbei der gesuchte Punct stets eine geringere Gradabweichung giebt, also ein Beobachtungsfehler, in Procenten ausgedrückt, grösser werden muss, als durch die von mir gewählte Methode, ganz abgesehen von einer grössern Unbestimmtheit, die mir jene zu haben scheint.

Glasröhren ziehe ich darum unbedingt den metallenen vor, weil man sich bei ersteren nicht blos sogleich durch den Anblick von ihrer Reinheit überzeugen kann, sondern weil überhaupt das Reinhalten einer solchen Röhre wegen der Glätte des geflossenen Glases so sehr viel leichter ist. Die Auflöslichkeit des Metalles, wenn man nicht seine Zuflucht zu den edlen nehmen will, ist auch ein Uebelstand. Bei Metallröhren ist eine Spiegelung auch nicht ganz zu vermeiden. Sie kann durch gehörige Blendungen ganz unwirksam gemacht werden, und selbst ohne diese Vorsichtsmaassregel ist ihr Einfluss bei gehöriger Stellung der Lampe kein störender, da sie dieselben Farben des Mittelpunctes wiedergiebt. — Der Verschluss durch zwei Glasplatten hat mir stets bei so leicht zersetzlichen Substanzen, wie es die Zuckerarten sind, wesentliche Dienste geleistet.

4) *Versuche.*

In der nachfolgenden Tabelle sind die Zuckerarten im eigentlichen Sinne des Wortes, nämlich die direct und indirect der weinigen Gährung fähigen, so geordnet, dass die, welche am meisten nach links polarisiren, den Anfang, die, welche die grösste Abweichung nach rechts geben, den Beschluss machen. Dann folgen andere Substanzen, die in gewissen Beziehungen zu den Zuckerarten und ihren Verbindungen stehen.

Tabelle der Versuche.

Die Länge der Schicht ist bei allen 234 Mm.

No.	Namen der wässrigen Lösungen der Substanzen.	Polarisirt Grade, 360 auf den Kreis: n. links.	Polarisirt Grade, 360 auf den Kreis: n. rechts.	Spec. Dichtigkeit b. 17½°C.	Procente d. Substanzen gelöst in d. Flüssigkeit.
1.	Fruchtzucker aus Trauben . .	35½	—	1,1056	—
2.	— — Honig . . .	36	—	1,1056	—
3.	— durch Einwirkung der Säuren auf Rohrzucker . .	35½	—	1,1056	—
4.	Fruchtzucker durch Gährung aus Rohrzucker	36	—	1,1056	—
5.	Sirupszucker	0	0	1,105	—
6.	Milchzucker	—	43	1,102	25
7.	Traubenzucker aller Art . . .	—	46	1,095	25
8.	Chlornatrium-Saccharat . . .	—	41	1,117	25
9.	Rohrzucker	—	56	1,1056	25
10.	Dextrinzucker	—	92	1,1056	—
11.	Dextrin	—	19	1,011	3,36
12.	— berechnet	—	140	—	25
13.	Mannazucker	Bringen insgesammt keine Circular-Polarisation hervor.			
14.	Süssholzzucker				
15.	Oelzucker (Glycerin)				
16.	Leimzucker				
17.	Gummi Mimosae				
18.	— durch Gährung erhalten				
19.	Amylon in Wasser				
20.	— mit Kali				
21.	Caramel				
22.	Kalizuckersäure				
23.	kalizuckersaurer Kalk				
24.	Glucinsäure				
25.	glucinsaurer Kalk				
26.	Apoglucinsäure				
27.	apoglucinsaurer Kalk				
28.	Alkohol				
29.	Essigsäure				
30.	Chlornatrium				

5) *Bemerkungen zu den Versuchen.*

Zu No. 1—4. *Fruchtzucker* will ich den unter allen Umständen unkrystallisirbaren Zucker nennen, welcher stets nach links polarisirt.

Er ist enthalten:

1) in sehr vielen süssen Früchten. Hier wählte ich die völlig reifen Weintrauben zu seiner Darstellung. Er kommt darin stets mit Traubenzucker gemengt vor. Je mehr der Fruchtzucker vorherrscht, desto süsser sind die Trauben, desto weniger Traubenzucker kann aber daraus dargestellt werden, was ganz mit der Erfahrung im Grossen übereinkommt;

2) im Honig. Der stets flüssig bleibende Theil desselben enthält ihn reichlich.

Er entsteht ferner:

3) durch die Einwirkung der Säuren auf andere Zuckerarten. Diese gehen hierbei nicht blos in Traubenzucker über. Ich habe stets beide gemengt erhalten, so z. B. auch durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker im luftverdünnten Raume bei 65—75° C., wobei nur noch ein wenig Ulminsäure (Mulder) entstand, welche sich leicht abscheiden liess. Oft kann die Quantität des Traubenzuckers so gering sein, dass ihre Abscheidung durch Krystallisation sehr lange Zeit erfordert, denn die Gegenwart des Fruchtzuckers ist hierbei sehr hinderlich. Man kann sich daher leicht über das Vorhandensein des Traubenzuckers täuschen, wenn man nicht die Polarisation mit zu Rathe zieht. — Hier ist der Ort, zu bemerken, dass, wenn Mengungen von links und rechts polarisirendem Zucker in dem Verhältnisse vorkommen, dass sie keine Farbenveränderungen nach irgend einer Seite hin zeigen, dennoch die circular-polarisirende Kraft der Flüssikgeit sich dadurch kund giebt, dass, wie ich schon oben bemerkte, der Nullpunct des Instrumentes gleichsam vernichtet wird und statt der Verdunkelung Helligkeit eintritt. Beachtet man diese, so kann man nicht getäuscht werden und sich selbst glauben machen, die Flüssigkeit polarisire nicht (sei *inactif* nach Biot), selbst wenn alle Farbennüancen ausbleiben. Das Licht, welches bei dem Stande des Instrumentes auf dem Nullpunct durch beide Prismen und durch die Flüssigkeit geht, ist in diesem Falle noch po-

larisirbar. Wenn man es durch ein Nicol'sches Prisma von Neuem analysirt, so hat man die Erscheinungen der gewöhnlichen und nicht der Circular-Polarisation;

4) durch den Einfluss des Ferments auf Rohrzucker und wahrscheinlich auch auf Milchzucker.

Besonders H. Rose hat neuerdings durch Versuche festgestellt, dass der Rohrzucker nicht direct gährungsfähig ist, sondern sich in einen andern Zucker verwandle, bevor er der Metamorphose in Alkohol und Kohlensäure unterliegt. Dieser Zucker ist nun nicht, wie H. Rose meint, Traubenzucker, sondern Fruchtzucker. Sobald die Gährung im vollen Gange ist, polarisirt die Flüssigkeit stets nach links und verharrt in abnehmendem Maasse dabei bis zur gänzlichen Zerstörung des Zuckers, wie mich diess wiederholte Versuche gelehrt haben. — Bei richtig gewähltem Zeitpuncte erhält man so den Fruchtzucker ohne Einmengung einer andern Zuckerart, und seine völlige Reinigung ist nicht so schwierig, als wo er mit Traubenzucker zusammen vorkommt. Diese Schwierigkeiten sind auch Ursache, dass die Resultate in No. 1—3 von No. 4 etwas abweichen.

Wenn es auch Wahrscheinlichkeit hat, dass der unter den angeführten verschiedenen Verhältnissen sich darbietende Fruchtzucker identisch sei, so bleibt immer noch die Bestätigung durch Analysen und Darstellung von bestimmten Verbindungen unerlässlich.

Zu No. 5. *Sirupszucker*. Unter der Bezeichnung unkrystallisirbarer Rohrzucker wird er als Varietät des letztern angesehen, bekommt oft den Namen Schleimzucker, auch nennt ihn Berzelius zuweilen (d. J. Bd. XVII. S. 185) Caramel.

Es ist billig, daran zu zweifeln, ob irgend Jemand den reinen Sirupszucker charakterisirt hat, denn die verschiedenen Aufzählungen seiner Eigenschaften weichen nur zu sehr von einander ab. Er ist auch nicht selten mit dem Fruchtzucker verwechselt worden.

Biot und Andere schreiben vor, diesen Zucker, wo er mit Rohrzucker gemengt vorkommt, durch Alkohol auszuziehen. Alle meine Versuche, so zu einem festen Resultate zu gelangen, schlugen fehl. Rohrzuckerhaltiger Sirup, zur grösstmöglichsten Trockne gebracht, gab an absolutem Alkohol, selbst

bei Erwärmung bis zu 50° C., kaum Spuren davon ab, mit unverkennbarer Einmengung von Rohrzucker. Anwendung von Weingeist von 0,812 bis 0,840, und noch schwächerer, gab stets von einander abweichende Mengungen.

Dennoch war mir, wenn die Circular-Polarisation der Zukkerarten eine praktische Anwendung in der Technik finden sollte, die Darstellung des reinen Sirupszuckers äusserst wichtig, ja unentbehrlich.

Ich versuchte nun, die längst bekannte Thatsache, dass concentrirte wässrige Rohrzucker-Auflösungen durch Kochen bei einer gewissen Temperatur Sirupszucker geben, weiter zu verfolgen. Sirup, dem durch keine Kunst des Zuckersieders noch Rohrzuckerkrystalle abzugewinnen gewesen wären und der bei 1,1056 spec. Dichtigkeit 24° nach rechts polarisirte, wurde bei freiem Luftzutritt und steter Wassererneuerung gekocht. Bei gleicher Dichtigkeit zeigte er:

nach $5\frac{1}{2}$	Stunden	21	Grade	nach	rechts,
— $11\frac{1}{2}$	—	$10\frac{1}{2}$	—	—	—
— 18	—	$4\frac{1}{2}$	—	—	—
— 25	—	0	—	—	—

wobei der Kochpunct unverändert auf 105—106° C. gehalten wurde. — Obgleich ich ihn nun noch 10 Stunden lang kochte, so gab er doch kein Zeichen irgend einer Polarisation.

Dasselbe Resultat wird durch eine Lösung reinen Rohrzuckers erreicht, jedoch bedarf es dazu einer sehr viel längern Zeit.

Ich zweifle, dass durch irgend eine chemische Reaction der Zeitpunct nachgewiesen werden kann, wenn die Bildung des Sirupszuckers vollendet ist. Hier tritt die Circular-Polarisation in ihr volles Recht ein. Die weiter unten zu erwähnende Kupferprobe zeigt bei Mengungen von Sirupszucker und Rohrzucker, wobei ersterer 60 und mehr p. C. beträgt, keinen Rohrzuckergehalt mehr an, indem auch bei gänzlicher Entfärbung die über dem Niederschlage von Kupferoxydulhydrat stehende Flüssigkeit keine blaue Färbung zeigt.

Zugleich mit dem Sirupszucker bilden sich stets gefärbte Substanzen, welche eine nähere Untersuchung verdienen. Davon befreit, ist er farblos. — Diese Stoffe sind muthmaasslich dieselben oder sehr ähnliche wie die, welche bei der Einwir-

ng von Säuren auf Rohrzucker sich nach Mulder bilden d die, wie die Tabelle zeigt, ich der Untersuchung unterrfen habe. Péligot's Caramel *) bildet sich nur, wenn das uer auf angetrocknete Theile des Zuckers wirken kann; seine scheinung unter den Producten der Kochung ist daher eine nz zufällige, leicht zu vermeidende.

Biot sagt: „Da der unkrystallinische Rohrzucker eine gengere Circular-Polarisation hat als der krystallinische, oder mgekehrt, so bedarf es eines grössern Gewichtes davon, um ieselbe Abweichung hervorzubringen, wenn er einen gewissen Theil der Masse bildet." Aus dieser Bemerkung ist zur nüge klar, dass Biot ebenfalls durch Ausziehung mit Alhol nicht zu der Darstellung des *reinen* Sirupszuckers gengt ist, denn dieser zeigt *keine geringere* Circular-Polarisation s der Rohrzucker, *sondern überhaupt gar keine.* Er ist unätig (*inactif*, Biot), man möge das Licht der Sonne, der ampenflamme oder das der weissen Wolken anwenden.

Bei einer eigenthümlichen Art der schleimigen Gährung ird ebenfalls Sirupszucker gebildet.

Zu No. 6. *Milchzucker.* Ist derselbe **)

5 C	375—	88 p. C.	
8 H	49,22		
4 O	400—		
1 aq.	112,48	12	—
	937,4	100,	

d betrachtet man 1 aq., welches bei seiner Erhitzung entcht, als Krystallwasser, so enthalten

25 Th. krystallisirter Milchzucker und 75 Th. Wasser:

$$C_5H_8O_4 = 22 \text{ p. C.}$$
$$\dot{H} = 78 \text{ —}$$
$$100.$$

Da man nun dem Rohrzucker wohl basisches, aber kein rystallwasser zuschreiben darf, so stellt sich die Vergleichung it Milchzucker minus 1 aq. folgendermaassen:

*) Dies. Journ. Bd. XV. S. 111.

**) Das Atomgewicht des Kohlenstoffes stets zu 75 genommen.

Eine Lösung von Rohrzucker von 22 p.C. Gehalt giebt 49°
der Milchzucker minus 1 aq. 43°
Milchzucker weniger als Rohrzucker 6°.

Dagegen haben Lösungen von 25 p.C. krystallinischen Milchzucker, verglichen mit dergleichen des Rohrzuckers, 56—43=13° weniger für den Milchzucker.

Zu No. 7 und 8. Der allgemeine Name *Traubenzucker* umfasst:

1) den diabetischen Zucker,

2) den festen Honigzucker,

3) den Zucker, welcher durch Einwirkung von Diastase oder Säuren auf Amylon und ähnliche Stoffe entsteht,

4) den, welchen die Einwirkung vieler Säuren auf Rohrzucker hervorbringt,

5) den in vielen süssen Früchten enthaltenen Zucker,

welche insgesammt im *reinen* Zustande und befreit von des sie begleitenden unkrystallinischen Zuckerarten (s. No. 1—3) dieselbe eigenthümliche Krystallgruppirung und dieselbe Circular-Polarisation zeigen, was nur eine Wahrscheinlichkeit mehr den vielen für ihre Identität schon vorhandenen hinzufügt.

Traubenzucker ist direct gährungsfähig, wie H. Rose gezeigt hat. Die ganze Masse geht nicht etwa erst in Fruchtzucker über, denn ich habe die gährende Flüssigkeit in den verschiedenen Perioden untersucht, sie stets im Verhältnisse zum Gehalt nach rechts polarisirend gefunden, und immer liess sich Traubenzucker daraus krystallinisch darstellen. Ich bediente mich zu diesen Versuchen des sogenannten Stärkezuckers, wie er durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kartoffelstärkemehl erhalten wird. Die Gährung war äusserst kräftig.

Der über seinen Schmelzpunct hinaus vorsichtig erhitzte Traubenzucker verliert 2 At. Wasser. Er hat dann das Ansehen des Dextrinzuckers, ist aber keiner: denn eine Lösung davon in Wasser polarisirt bei gleicher Dichtigkeit genau eben so als vor der Austreibung des Wassers und krystallisirt als unveränderter Traubenzucker $C_{12}H_{28}O_{14}$, was also Bekanntes von einer andern Seite her nur bestätigt. Da diess Wasser nur Krystallwasser sein kann, so enthält eine Auflösung von 25 Th. Traubenzucker in 75 Th. Wasser bei 1,095 spec. Dichtigkeit:

$C_{12}H_{24}O_{12}$ = 22,75 p. C.
$H_2\ O_1$ = 77,25 —
100— p. C.

Eine solche Auflösung polarisirt . . 46° nach rechts,
[ei]ne Rohrzuckerlösung von 22,75 p.C. Gehalt 50,7

[a]lso kommen 4,7° mehr
[A]bweichung für den Rohrzucker.

Mit einer 25procentischen Rohrzuckerauflösung verglichen, [po]larisiren 25 p.C. Traubenzucker ($C_{12}H_{28}O_{14}$) 10° weniger [n]ach rechts.

Der Traubenzucker minus 2 At. Krystallwasser hat also [s]ehr nahe dieselbe Ablenkung wie Rohrzucker.

No. 8 zeigt die Circular-Polarisation der Verbindung des [T]raubenzuckers mit Chlornatrium.

Die Formel für diese bei 180° C. getrocknete Verbindung [is]t nach Erdmann und Lehmann *):

2(12C 24H 12O) + Na Cl + 2aq. Es sind sonach:

24C	= 1800	} 4499,51 =	82,46
48H	= 299,51		
24O	= 2400		
Na Cl	= 733,55		13,42
2aq.	= 224,96		4,12
	5458,02		100.

25 Th. Chlornatriumsaccharat, in 75 Th. Wasser gelöst, [en]thalten also:

[2]0,62 p.C. $C_{12}H_{24}O_{12}$ als *polarisirende Substanz*,
[3],35 Chlornatrium } = 79,38 p.C. nicht polarisirender (inac-
[7]6,03 Wasser } tiver) Substanz.

20,62 p.C. krystallwasserfreier Traubenzucker, in 79,38 [p].C. Wasser gelöst, geben aber ebenfalls 41° Ablenkung, wie [d]ie Tabelle sie für die Chlornatriumverbindung nachweist. Es [o]ffenbart sich mithin die schönste Uebereinstimmung der Resultate der Polarisation mit denen der chemischen Analyse, und es [is]t hierdurch um so glaublicher, dass der Traubenzucker unverändert in diese in so vieler Beziehung merkwürdige Verbindung eingeht.

Biot **) in seiner Mittheilung: „*Ueber die Anwendung der optischen Kennzeichen zur unmittelbaren Erkennung der*

*) Dies. Journ. Bd. XIII. S. 113 u. Bd. XVI. S. 248.

**) *Compt. rend. 1840. No. 26.*

zuckerigen Harnruhr" führt an, dass, trotz des Vorhandenseins von Zucker im Harn, dennoch keine Ablenkung nach rechts im Polarisations-Apparate stattfinden könne. — Ich habe einen ähnlichen Fall beobachtet. Der Harn war unzweifelhaft zuckerhaltig, denn er gährte sogleich lebhaft nach Zusatz von Hefe; dennoch, statt eine Ablenkung nach rechts zu zeigen, wurde vielmehr eine von anderthalb Graden nach links bei dem entfärbten Harne beobachtet, und es bedurfte eines namhaften Zusatzes von Traubenzucker, um die Polarisation nach links zu neutralisiren. Dieser Harn war dunkel gefärbt, von mehr als gewöhnlicher specifischer Dichtigkeit und enthielt viel Harnstoff. Man kann hier entweder mit Biot annehmen, dass ein anderer Stoff im Harn, der eine Ablenkung nach links besitzt, diese Wirkung hervorbrachte, oder es giebt wirklich Fälle, wie manche Beobachtungen vermuthen lassen, wo sich ein unkrystallinischer, also wahrscheinlich Fruchtzucker in der *Diabetes* bildet, was ebenfalls die Ablenkung nach links erklären würde. Weitere Untersuchungen konnten nicht angestellt werden, denn die Beschaffenheit des Harns desselben Kranken wurde plötzlich eine ganz andere. Er war nun dünn, hell, ohne Harnstoff und polarisirte sehr merklich, nämlich 3—8° nach rechts. Die Gährungsfähigkeit dieses Harns bestätigte ebenfalls seinen Zuckergehalt, und jene dürfte in der That als einzig entscheidend für das Vorhandensein der zuckerigen Harnruhr anzusehen sein, obgleich zum weitern Verfolg der Krankheit sich die Polarisation als ein sehr bequemes Vergleichungsmittel, wozu sie Biot auch empfiehlt, darbietet.

Selbst Biot nimmt an, und Péligot (d. J. Bd. XV. S. 83) scheint es nicht zu bezweifeln, dass der von ihnen so genannte unkrystallisirbare Traubenzucker eben durch die Krystallisation(!) in einen dem Stärkezucker analogen Zucker übergehen könne, der dann unter allen Umständen nach rechts polarisire. Hierbei scheint mir eine Täuschung mit im Spiele zu sein. Beim Fruchtzucker (der eben Biot's unkrystallinischer Traubenzucker ist) habe ich schon angeführt, wie sehr er die Krystallisation des ihn so oft begleitenden Traubenzuckers hindert. Es erscheint daher die ganze Mengung oft langehin flüssig. Endlich beginnt doch die Krystallisation, besonders bei niederer Temperatur und richtiger Concentration. Wird nun endlich die ganze

Masse fest, so ist die Gruppirung der einzelnen, äusserst kleinen Krystalle so locker, dass gleichsam wie durch einen Schwamm der Fruchtzucker eingesaugt wird. 1 Theil des letztern mit 9 Th. Traubenzucker geben schon eine so feste, selbst trocken scheinende Masse, dass man sich über das Vorhandensein des unkrystallinischen Zuckers nur zu leicht täuschen kann, wenn man nicht durch vielfältige Reinigungen gewahrt, dass man mit einem Gemenge beider zu thun hat, dessen Trennung freilich oft zu den langwierigsten Arbeiten gehört.

Zu No. 9. *Rohrzucker.* Diese Dichtigkeit bei 25 p.C. Gehalt an reinem trocknem Zucker stimmt mit der Niemann'schen Tabelle, welche ich häufig Gelegenheit gehabt habe, als genau kennen zu lernen. 1,1056 werde ich die Normaldichtigkeit nennen, da, wo es sich um Ausmittelung des procentischen Gehaltes des Rohrzuckers an krystallinischem Zucker handelt.

Zu No. 10. Wenn *Amylon*, sei es durch Diastase oder Säuren, in Dextrin und endlich in Traubenzucker verwandelt wird, so bildet sich ein unter allen Umständen unkrystallinischer Zucker, der gleichsam als Mittelglied zwischen beide Producte eintritt. Der im Handel hier vorkommende sogenannte Stärkesirup besteht, richtig dargestellt und befreit von einigen färbenden Substanzen, grossentheils daraus, und ich will ihn hier mit *Dextrinzucker* bezeichnen. Die von den Fabricanten so gefürchtete Krystallisation tritt nur ein, wenn er mit zu vielem Traubenzucker gemengt ist.

Biot *) giebt an, dass er mehrere Arten Zucker, erhalten theils durch Einwirkung von Schwefelsäure und Oxalsäure theils durch Diastase auf Amylon, stärker polarisirend gefunden habe. Er sagt: „es wäre wesentlich, zu untersuchen, ob die„se Stärkezuckerarten mit sehr kräftiger Rotation nicht Men„gungen oder Zusammensetzungen wären von Dextrin mit Stär„kezucker."

Diese Untersuchung schien mir sehr erleichtert, seit Mitscherlich der Berliner Academie die Entdeckung Trommer's mitgetheilt hat, wonach Dextrin, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, durch überschüssig hinzuge-

*) *Compt. rend. 1840. No. 26. p. 1028.*

fügte verdünnte Kalilauge eine unverändert bleibende Auflösung von lasurblauer Farbe giebt. Traubenzucker giebt zwar auch eine ähnliche blaue Lösung, doch nur momentan. Sie trübt sich alsbald, wird grün, gelb und setzt bald bedeutende Massen Kupferoxydulhydrat ab. Ich fand, dass Fruchtzucker, Sirupszucker, Milchzucker und Mannit dieselbe Reaction wie Traubenzucker zeigen. Rohrzucker giebt nach Trommer eine höchst ähnliche blaue Lösung wie Dextrin. Da aber Stärke nicht in Rohrzucker umgewandelt wird, so liess sich hoffen, durch diese schöne Reaction (ich will sie die Kupferprobe nennen) auf's Bestimmteste darzuthun, ob im sogenannten Stärkesirup Dextrin enthalten sei oder nicht. Eine Lösung von 3 Th. Stärkezucker und 2 Th. Dextrin wurde der Kupferprobe unterworfen. Nach einiger Zeit war aber in der Kälte die Reaction die des reinen Stärkezuckers. Bei einer Erwärmung bis etwa 40° C. trat sie sogleich ein; die überstehende Flüssigkeit war niemals blau gefärbt, auch beim Stärkesirup nicht.

Ich nahm nun meine Zuflucht zur Gährung, und da ergab sich, dass nach Zerstörung des Zuckers eine bedeutende Menge Dextrin übrig blieb, welches, wiederholt mit Alkohol behandelt, sich so rein als das durch Salpetersäure und Amylon erhaltene darstellen liess.

Alkohol, gehörig angewandt, zieht den Dextrinzucker nebst dem stets im käuflichen Stärkesirup vorkommenden Traubenzucker aus, und nach Abscheidung des letztern bleibt der Dextrinzucker, völlig durch Gährung zerstörbar, übrig. — Er zeigt dann die in der Tabelle angegebene bedeutende Abweichung nach rechts.

Auflösungen von Trauben- und Dextrinzucker (von letzterem z. E. 40 p.C. enthaltend) krystallisiren bald in der Kälte, was einen Beweis liefert, dass die Krystallisation des Traubenzuckers im Stärkesirup durch etwas Anderes gehindert werden muss, und diess ist eben der Dextrinzucker, der hier wie der Fruchtzucker wirkt und *im Verein* mit dem Dextrin die Krystallisation lange aufhalten kann.

Zu No. 11 und 12. *Dextrin.* Die höchst bedeutende Ablenkung durch diese Substanz berechnet sich für eine Lösung von 25 p.C. Gehalt über 140° nach rechts.

Zu No. 13. *Mannazucker*, sowohl der aus Manna als auch

aus der Selleriewurzel (*Apium graveolens*) dargestellte verhalten sich wie angegeben.

Zu No. 14. *Süssholzzucker.* Die dunkle Farbe erlaubt nur die Anwendung einer sehr verdünnten Auflösung.

Zu No. 15. *Glycerin,* aus *Leinöl* bereitet.

Zu No. 16. *Leimzucker,* leucinfrei, von Mulder bereitet und durch Hrn. Dr. Marchand gütigst mitgetheilt.

Zu No. 17. *Gummi.* Nach den von Mulder angegebenen Reactionen war es das ächte *Gummi arabicum.*

Zu No. 18. *Rohrzuckerauflösungen* von ungefähr 1,050 gehen unter der Einwirkung eines eigenthümlichen Ferments bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter gewissen Umständen sehr schnell in eine Art schleimiger Gährung über, so dass die Masse sich in ellenlange Fäden ziehen lässt. Gasentwickelung wird nicht bemerkt. Der Rohrzucker verschwindet nach und nach; gummiartiger Schleim, Sirupszucker und eine höchst geringe Menge Säure, vielleicht Milchsäure, sind die Producte. Später treten ganz andere Zersetzungen ein. — Dieser Schleim giebt mit der Kupferprobe eine blaue Lösung, wie Dextrin, ist aber keins, da er nicht polarisirt und auch anderweitig davon sich unterscheidet.

Zu No. 19 und 20. *Amylon.* Sowohl in kochendem Wasser gelöst und filtrirt, als auch in kaltem Wasser durch etwas Kali auflöslich gemachtes.

Zu No. 21. *Caramel.* Nach Péligot bereitet. Die dunkle Farbe erlaubt nur die Anwendung sehr verdünnter Auflösungen.

Zu No. 22 und 23. *Kalizuckersäure* und ihre Kalkverbindung, nach Péligot bereitet.

Zu No. 24—27. *Glucin-* und *Apoglucinsäure* und ihre Kalkverbindungen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker, nach Mulder's Verfahren erhalten.

Betrachtet man die eigentlichen Zuckerarten, ganz abgesehen von ihrem chemischen Verhalten, so findet man sie in folgenden Eigenschaften übereinstimmend:

1) Sie sind farblos;

2) sie haben einen süssen Geschmack, und zwar von verschiedener Intensität, so dass sich mir, Auflösungen gleicher

Dichtigkeit vorausgesetzt, eine Reihenfolge etwa so ergeben würde, dass der Rohrzucker als der süsseste, dann

der Fruchtzucker,
— Sirupszucker,
— Dextrinzucker,
— Milchzucker, und endlich
— Traubenzucker als der am wenigsten süsse erschiene;

3) sie sind gährungsfähig:
der Frucht-, Sirups-, Trauben- und Dextrinzucker direct,
der Milch- und Rohrzucker indirect.

Es stellt sich noch das eigenthümliche Verhalten heraus, dass *alle* eigentliche *Zuckerarten* durch irgend eine Einwirkung *sich zuletzt in Traubenzucker verwandeln lassen*, *dieser aber unfähig ist, in einen andern Zucker umgesetzt zu werden.*

(Fortsetzung folgt.)

VIII.

Ueber die Zersetzung des zweifach-oxalsauren Ammoniaks durch die Wärme.

Von

BALARD.

(Compt. rend. T. XIII. p. 373.)

Die vorzüglichsten Erscheinungen, welche die Zerlegung des zweifach-oxalsauren Ammoniaks durch die Hitze begleiten, sind jetzt den Chemikern sehr gut bekannt. Dumas hat im Jahre 1830 über diesen Gegenstand eine Arbeit von hoher Wichtigkeit herausgegeben; aber obgleich die Entdeckung des Oxamids hatte ahnen lassen, wie sehr eine aufmerksame Untersuchung über die Wirkung der Wärme auf die Ammoniaksalze der organischen Säuren fruchtbar sein könnte, so sind doch wenige Arbeiten in dieser Beziehung vorgekommen, und wenn die Menge der Verbindungen, wovon das Oxamid die Grundlage ist, nach und nach sich vermehrt hat, so liegt es in ganz anderen Umständen als in dem Studium der Wirkung des Feuers auf jene Ammoniaksalze, dass sie für die Wissenschaft erworben wurden.

Dieses Studium, bisher allzusehr vernachlässigt, scheint doch us zu erfüllen, was die Entdeckung des Oxamids versprach, od dienlich, eine fruchtbare Quelle für neue stickstoffhaltige usammensetzungen zu werden. Wöhler hat neuerdings erst e Wirkung der Wärme auf das honigsteinsaure Ammoniak estimmt, und die Darstellung des Paramids und der Euchronäure ist das Resultat seiner wichtigen Arbeiten gewesen. Ich ibe mich vor einiger Zeit mit der Wirkung der Hitze auf das ure oxalsaure Ammoniak beschäftigt. Dieses Studium hat mir erubt, einige neue Bemerkungen zu machen und die Erzeugung ner besondern Säure zu beweisen, welche ein unbezweifelbas Beispiel der Existenz von sauren Amiden darbietet.

Wenn man das krystallisirte zweifach-oxalsaure Ammoak der Wirkung einer gelinden Wärme durch die Anwendung es Oelbades aussetzt, so verliert das Salz, welches anfangs erwittert oder in wässrige Schmelzung geräth, je nachdem es im Krystallisiren eine grössere oder geringere Menge Wasser ifgenommen hatte, dieses Wasser und fängt nun an, in feugen Fluss zu gerathen und sich zu zersetzen, wenn das in is Bad getauchte Thermometer eine Temperatur von 220—230° izeigt. Diese Schmelzung erfahren anfangs nur die Theile es Salzes, welche den Wänden der Retorte nahe sind, und an begreift, dass die Hitze, sich nur langsam in dieser wenig itenden Masse fortpflanzend, viel Zeit dazu brauchen würde, ie mittleren Theile zu erreichen, und nur verschiedene Puncte i sehr ungleichen Temperaturen erheben würde; aber wenn an durch den Tubulus der Retorte die Mischung der Salzeile, welche schon geschmolzen, mit den ungeschmolzenen ermischt, so wird das Ganze bald weich und bildet anfangs ne fast flüssige, dann teigige Masse, welche sich unter hefger Gasentwickelung stark aufbläht. Diese Gasentwickelung, elche die verschiedenen Theile mischt, vertheilt die Hitze eichmässig und bringt in der ganzen Masse eine gleichförmige ersetzung hervor, welche sonst nicht stattfinden würde.

Die Gase, welche sich entwickeln, sind dieselben, welche e Zersetzung der Oxalsäure durch die Hitze begleiten; sie stehen in einer Mengung von Kohlenoxydgas und kohlensaum Gas, bei welcher letzteres vorherrscht. Es condensirt sich der Vorlage eine bemerkbare Menge von Ameisensäure, in

der Vorlage und in dem Halse der Retorte findet man auch noch eine geringe Menge von ganz weissem Oxamid.

So lange das Aufblähen dauert, ist die Flüssigkeit in der Vorlage sauer und Kali entwickelt kein Ammoniak daraus; aber wenn man, sobald die Gasentwickelung aufgehört hat, mit dem Erwärmen fortfährt, so verändert sich die Auflösung und die Resultate ändern auch die Eigenschaften. Es bildet sich dann unter anderen Producten ein gelber Stoff von bitterem Geschmack, blausaures und kohlensaures Ammoniak wird frei, und die Flüssigkeit, welche sich in dem Halse der Retorte verdichtet, wird von der Säure in der Vorlage unter Aufbrausen aufgenommen. Bei diesem Zeichen muss man die Operation beendigen, denn die Hitze würde nach und nach die ganze Masse zerstören.

Die feste Masse, welche in der Retorte zurückbleibt, erscheint in Gestalt einer porösen und leichten Substanz, kaum gelb gefärbt, wenn die Hitze regulirt worden ist, aber von einer ziemlich dunkelrothen Farbe, wenn die Wirkung des Feuers zu stark war. Das kalte Wasser lässt, indem es auf diese Masse wirkt, das gefärbte Oxamid ungelöst, löst aber einen Stoff auf, welcher von anderer Beschaffenheit als das zweifach-oxalsaure Ammoniak ist, denn die wässrige Auflösung, deren Reaction sauer ist, durch Ammoniak neutralisirt, trübt nicht die Kalk- und Barytsalze, aber erzeugt mit diesen concentrirten Auflösungen einen krystallinischen Niederschlag, der in kochendem Wasser auflöslich ist; dieses setzt beim Erkalten sehr deutliche Krystalle an, oft gelb gefärbt, welche aber durch Knochenkohle und durch eine nochmalige Krystallisation rein und ungefärbt erhalten werden können.

Diese Krystalle enthalten eine besondere Säure, welche ich im Laufe dieser Arbeit mit dem Namen *Oxaminsäure (acide oxamique)* bezeichnen werde.

Es kommt bisweilen vor, und sehr häufig sogar, dass einige Theile des zweifach-oxalsauren Ammoniaks der Zersetzung entgangen sind, und dann enthält der Niederschlag eine gewisse Menge oxalsauren Kalk; aber die Unauflöslichkeit des letztern in warmem Wasser gestattet es, ihn von dem oxaminsauren Baryt zu trennen und dieses Salz in dem Zustande der Reinheit zu erhalten, welches in der Folge dazu dienen kann, ein anderes derselben Säure zu bereiten.

Dieses Barytsalz bringt eine Entwickelung von Ammoniak hervor, wenn es mit Alkalien behandelt wird, die Flüssigkeit enthält dann nichts weiter als ein oxalsaures Alkali. Andererseits lässt dieses Salz, wenn man es der Wirkung von concentrirter Schwefelsäure aussetzt, gleiche Volumina von Kohlenoxyd und kohlensaurem Gas fahren, und die Säure, welche ungefärbt bleibt, enthält Ammoniak.

Diese doppelte Art und Weise der Zersetzung, welche also zeigt, dass die Säure dieses Salzes fähig ist, wie das Oxamid, beim Zutritte der Elemente des Wassers sich in Ammoniak und Oxalsäure zu verwandeln, oder in seine Zersetzungsproducte, gestattet, die Zusammensetzung der Oxaminsäure aus wenigen Versuchen abzuleiten, denn es ist nur eine kleine Anzahl von Formeln, welche mit der Bildung dieser Producte übereinstimmen, und die Bestimmung des Aequivalentes dieser Säure würde hinreichen, um eine entscheidende Wahl unter ihnen zu treffen.

1 Gr. oxaminsaurer Baryt giebt 0,636 Gr. schwefelsauren Baryt, und andererseits lässt dieses Salz, welches Krystallwasser enthält, sich vollständig davon befreien, wenn man es einem heissen Luftstrome von 150° unterwirft, einer Temperatur, bei welcher es anfängt, sich zu zersetzen und Spuren von Ammoniak zu entwickeln.

2 Gr., so behandelt, haben verloren: 0,309 Wasser,
1,867 — — — — — 0,267 —

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Barytsalz 3 Aeq. Wasser enthält und dass das Atomgewicht der wasserfreien Oxaminsäure 998 ist, woraus man für die Zusammensetzung der Oxaminsäure folgende Formel ableiten kann:

$$C_4O_5H_4N_2.$$

Die Zahl 1002, welche die Berechnung für das Atomgewicht einer solchen Säure giebt, nähert sich sehr der gefundenen 998.

Die Analyse des Barytsalzes bestätigt diese Zusammensezzung: 1 Gr. oxaminsaurer Baryt hat 0,394 Gr. Kohlensäure und 0,279 Wasser gegeben. 1 Gr. desselben Salzes hat 67 Cb.C. Stickstoff gegeben bei 14° und 0,755 Mm.

Wenn man von dem erhaltenen Wasser das Krystallisationswasser abzieht und zu der erhaltenen Kohlensäure den Theil hin-

zufügt, welchen der Baryt zurückgehalten hat, so findet man für die Zusammensetzung der Oxaminsäure:

	Formel.	Ber.	Gef.
C_4	= 300	29,94	30,08
O_5	= 500	49,90	49,26
H_4	= 24,95	2,49	3,33
N_2	= 177,03	17,67	17,33
	1001,98	100,00	100,00.

Die Analyse der anderen oxaminsauren Salze bestätigt die des oxaminsauren Baryts.

Wenn man diese Verbindung mit einem verhältnissmässigen Theile eines aufgelösten schwefelsauren Ammoniaksalzes abdampft, so erhält man beim Verdampfen und Erkalten ein Salz, welches in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen krystallisirt, welche nur das zum Bestehen der Ammoniaksalze unumgänglich nothwendige Aequivalent Wasser enthalten.

Eine unbestimmte Menge von diesem Salze, mit Kupferoxyd verbrannt, gab Kohlensäure und Stickstoff in dem Verhältnisse von 2 Vol. des erstern zu 1 Vol. des letztern, und 0,500 dieses Salzes haben geliefert 0,407 Kohlensäure und 0,260 Wasser.

Von diesen Zahlen leitet man die für die Analyse des Ammoniaksalzes ab.

	Formel.	Ber.	Gef.
C_4	= 300	22,5	22,3
H_{12}	= 75	5,6	5,8
N_4	= 354	26,5	26,5
O_6	= 600	45,4	45,4
	1329	100,0	100,0.

Eine Auflösung von oxaminsaurem Ammoniak und oxaminsaurer Baryterde, mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, bringt einen starken gallertartigen, halbdurchsichtigen Niederschlag hervor, welcher aber bald undurchsichtig wird. Dieser Niederschlag löst sich vollständig in der Flüssigkeit auf, wenn man die Temperatur erhöht, und diese lässt wieder beim Erkalten zarte weisse Krystallnadeln fallen, welche sich aber an ihrer Oberfläche mit metallischem Silber bedecken und sich schwärzen, wenn sie der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden.

Eine Temperatur von 150° bringt bei ihnen dieselbe Wirkung hervor, aber entwickelt kein Wasser.

0,982 dieses Salzes, durch die Hitze zersetzt, hinterliessen 0,540 metallisches Silber. Atomgewicht der Säure 1005, berechnet 1002.

1,104 desselben Salzes haben geliefert 0,495 Kohlensäure und 0,116 Wasser.

0,639 haben gegeben 39 Cb. C. Stickstoff bei 17° und 0,7645 Mm., woraus man die Zusammensetzung der Säure, welche in dem Silbersalze enthalten ist, ableitet:

Formel.			Ber.	Gef.
C_4	=	300	29,9	29,9
O_5	=	500	49,8	49,9
H_4	=	24,95	2,5	2,8
N_2	=	177,03	17,7	17,4
		1001,98	100,0	100,0.

Jedes dieser Salze, deren ich schon Erwähnung gethan habe, kann dazu dienen, die Oxaminsäure darzustellen. Das Barytsalz, in der Kälte durch eine verhältnissmässige Menge Schwefelsäure zersetzt und mit vielem Wasser verdünn, giebt beim Abdampfen der Flüssigkeit bei der gewöhnlichen Temperatur die freie Oxaminsäure.

Eine in der Wärme gesättigte Auflösung von oxaminsaurem Ammoniak, durch eine verhältnissmässige Menge von Schwefelsäure zersetzt und rasch erkaltet, scheidet ebenfalls Oxaminsäure in der Gestalt eines weissen, in kaltem Wasser wenig löslichen Pulvers aus.

Endlich erfährt das oxaminsaure Silberoxyd, über welches man einen Strom trocknen salzsauren Gases streichen lässt, bei einer gelinden Erhöhung der Temperatur eine Zersetzung, welche von einer heftigen Wärmeentwickelung begleitet ist und neben Chlorsilber freie Oxaminsäure erzeugt. Indem man den Ueberschuss der Salzsäure durch einen trocknen Luftstrom austreibt und das Gemenge von Chlorsilber und Oxaminsäure mit heissem absolutem Alkohol behandelt, erhält man durch Abdampfen der Flüssigkeit die Oxaminsäure in Gestalt eines körnigen Pulvers, farblos, wenn man die Einwirkung der Salzsäure auf das Silbersalz gemässigt und eine allzu hohe Tem-

peratur vermieden hat, aber etwas gelblich gefärbt, wenn diese Vorsicht nicht gebraucht wurde.

0,335 dieser Säure, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,325 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

0,318 dieser Säure gaben 46 Cb. C. Stickstoff bei 18° und 765,2 Mm., Zahlen, welche zur Analyse der freien Säure und zur Berechnung ihrer Formel dienen, in der Voraussetzung, dass sie 1 At. Wasser enthält:

Formel.			Ber.	Gef.
C_4	=	300	26,9	26,1
O_6	=	600	53,8	53,4
H_6	=	37	3,4	3,9
N_2	=	177	15,9	16,6
		1114	100,0	100,0.

Die Analyse der oxaminsauren Salze und der freien Oxaminsäure stimmen vollständig überein und können keinen Zweifel über die Zusammensetzung dieser Verbindung übrig lassen. Wasserfrei und so wie sie in den trocknen oxaminsauren Salzen sich befindet, enthält die Oxaminsäure die Bestandtheile des wasserfreien zweifach-oxalsauren Ammoniaks weniger 1 At. Wasser. Sie verhält sich zum zweifach-oxalsauren Ammoniak wie das Oxamid zum neutralen oxalsauren. In ihrem wasserfreien Zustande würde die Oxaminsäure also isomerisch sein mit dem von Liebig und Wöhler entdeckten Alloxan. Die von den Salzen abgeschiedene Säure schliesst 1 At. Wasser ein und enthält die Elemente des wasserfreien zweifach-oxalsauren Ammoniaks.

Wie die Amide, denen sie ähnlich sein muss, kann die Oxaminsäure die Elemente dieses Aequivalentes Wasser wieder aufnehmen und so die Verbindung, aus welcher sie entstanden ist, wieder hervorbringen. Diese Rückbildung wird durch Wasser mit Hülfe der Wärme bewirkt, aber während eine Temperatur von 200° nothwendig ist, um das Oxamid durch die alleinige Wirkung des Wassers in oxalsaures Ammoniak zu verwandeln, so kann dieses schon bei 100° die Oxaminsäure analog umwandeln. Auch wenn man versucht, die Oxaminsäure abzuscheiden, indem man zur heissen Auflösung des oxaminsauren Baryts Schwefelsäure zusetzt und die Flüssigkeit bei einer erhöhten Temperatur abdampft, so erhält man nur zweifach-oxalsaures

Ammoniak. Die Zersetzung ist vollständig, wie ich mich bei der Analyse des Productes dieser Reaction überzeugt habe.

Unter den den Chemikern bekannten stickstoffhaltigen Säuren giebt es eine, welche sich in ihren Eigenschaften und der Art und Weise ihrer Zersetzung, welche sie beim Hinzutreten von Wasser erfährt, sehr der Oxaminsäure nähert; es ist diess die Oxalursäure, welche die Elemente von 2 At. Oxalsäure und 1 At. Harnstoff weniger 1 At. Wasser enthält und sich durch kochendes Wasser in Oxalsäure und oxalsauren Harnstoff verwandelt. Diese Uebereinstimmung und diese Aehnlichkeit in der Art und Weise der Zersetzung treffen übrigens mit einer auffallenden Gleichheit in den Eigenschaften zusammen. Es besteht in der That zwischen der Oxalursäure und den oxalursauren Salzen, der Oxaminsäure und den oxaminsauren Salzen der innigste Zusammenhang.

Die Oxaminsäure, welche sich während der Zersetzung des zweifach-oxalsauren Ammoniaks durch die Hitze bildet, kann auch aus neutralem oxalsaurem Ammoniak erhalten werden. Dumas hat in seiner Arbeit über das Oxamid bemerkt, dass die Wärme aus dem neutralen oxalsauren Salze anfangs Ammoniak entwickele und dass daher das Oxamid später aus einem sauren Salze gebildet werde. Es war daher ganz natürlich, unter diesen Producten die Oxaminsäure zu suchen, welche ich auch in der That in dem festen Rückstande gefunden habe, der bei Anwendung einer mässigen Wärme zurückblieb.

Diese Art der Einwirkung der Hitze auf das oxalsaure Ammoniak ist etwas von der unterschieden, welche auf das honigsteinsaure Ammoniak ausgeübt wird. Nach den neueren Untersuchungen von Wöhler verliert das honigsteinsaure Ammoniak bei 150° anfangs Ammoniak und verwandelt sich in saures honigsteinsaures Salz, welches eine Zersetzung erfährt, in Folge deren sich Paramid und Euchronsäure bilden. Aber weder die eine noch die andere dieser Verbindungen stimmt mit der Oxaminsäure, welche ich beschrieben habe, überein. Diese Säure ist zweifach-oxalsaures Ammoniak weniger 1 At. Wasser, das Paramid hingegen ist saures honigsteinsaures Ammoniak weniger 2 At. Wasser, die Euchronsäure endlich wäre ein dreifach-honigsteinsaures Ammoniak weniger 3 At. Wasser.

Die Entdeckung der Oxaminsäure scheint mir fähig zu

sein, die Meinung der Chemiker über die wahre Natur einiger ätherischen Verbindungen zu begründen; ich meine das Oxamethan und seine analogen Verbindungen, die die Oxalätherarten der verschiedenen Alkohole hervorbringen.

Diese Verbindungen, welche in ihrem Aequivalent die Elemente eines Aequivalentes Oxaminsäure und eines Aequivalentes Aether enthalten, können betrachtet werden wie die gewöhnlichen Aetherarten, in deren Zusammensetzung die Oxaminsäure mit eingehen würde. Um durch den Versuch diess zu beweisen, sind zwei Dinge erforderlich, entweder das Oxamethan und die analogen Verbindungen durch die directe Aetherbildung mit freier Oxaminsäure zu erhalten, oder die Oxaminsäure selbst aus diesen Verbindungen abzuscheiden. Es ist mir noch nicht gelungen, das Oxamethan durch die Wirkung der Oxaminsäure auf Alkohol zu erhalten, obgleich einige bis jetzt noch unvollständige Versuche mir diese Umwandlung als möglich erscheinen lassen, aber ich konnte dagegen leicht die Oxaminsäure aus dem Oxamethan und den analogen Verbindungen ausziehen.

Dumas und Polydore Boullay haben bei ihren Untersuchungen über das Oxamethan bestätigt, dass diese Verbindung beim Sieden mit Wasser sich in Alkohol und zweifach-oxalsaures Ammoniak verwandelt; aber das, was ich bei der leichten Zersetzung der Oxaminsäure durch Wasser bei 100° erfahren habe, gestattete mir, vorauszusetzen, dass dieses zweifach-oxalsaure Salz bei einer spätern Zersetzung durch die Oxaminsäure selbst entstände und letztere unmittelbar durch diese hervorgebracht würde.

Diese Voraussetzung ist in der That durch die Erfahrung gerechtfertigt. Wenn man eine wässrige Auflösung von Oxamethan der Kochhitze aussetzt, indem man mit Vorsicht zur siedenden Flüssigkeit tropfenweise Ammoniak zusetzt, um durch diese Base die Säure, welche sich beim Sieden entwickelt, zu neutralisiren, so enthält die fast vollständig neutrale Flüssigkeit weiter nichts als oxaminsaures Ammoniak, wenn sich das Oxamethan zersetzt hatte. Durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, bringt es einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher durch sein Aussehen, seine Auflöslichkeit in warmem Wasser, durch die Bildung der Krystalle, welche in der Kälte anschiessen, eine solche Aehnlichkeit mit dem oxaminsauren Silberoxyd

zeigt, dass es unmöglich ist, diese Salze nicht für dieselben zu halten.

0,470 von diesem Salze hinterliessen 0,257 metallisches Silber.

Dieselbe Menge von oxaminsaurem Silberoxyd, direct bestimmt, würde 0,258 gegeben haben.

0,585 des Silbersalzes, aus dem Oxamethan erzeugt, gaben 0,270 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

0,507 desselben Productes lieferten 32 Cb.C. Stickstoff bei 17° und 757,8 Mm.

Diese Resultate geben für die Analyse des Silbersalzes sehr übereinstimmende Zahlen mit denen, welche die Analyse des direct erhaltenen oxaminsauren Silberoxyds lieferten.

Das *Oxamethylan* und *Oxamylan* (aus dem Fuselölalkohol), welche ich in Kurzem beschreiben werde, verhalten sich auf dieselbe Weise und erzeugen dieselbe Säure.

Diese Art der Zersetzung des Oxamethans ist übrigens von Dumas und Polydore Boullay beobachtet worden. In ihrer trefflichen Arbeit über die Aetherverbindungen bemerkten sie, dass der Baryt, indem er auf das Oxamethan wirkt, Ammoniak entwickelt und ein wenig lösliches Salz bildet, das jedoch durch die Concentration der Flüssigkeit krystallisiren kann. Es bleibt kein Zweifel übrig, dass dieses Salz nur oxaminsaurer Baryt war.

Wenn die Bekanntschaft mit der Oxaminsäure die Geschichte des Oxamethans und der analogen Verbindungen desselben aufklärt, ist es gestattet, zu hoffen, dass sie auch einiges Licht über die Beschaffenheit mehrerer stickstoffhaltiger Säuren und vielleicht auch über die wahre Natur der durch das gasförmige Ammoniak und die wasserfreien Säuren gebildeten Verbindungen werfen könnte.

IX.

Die Nichtigkeit der atomistischen Argumentation in Beziehung auf Krystallvorkommnisse.

Vom

Prof. G. SUCKOW in Jena.

Dass sehr viele metaphysische Gegenstände in der Naturwissenschaft von so mancher Seite noch nicht erörtert worden sind, um für die darauf gegründeten Theorien unbedingtes Vertrauen zu erwecken, darin sind wohl Alle einverstanden, welche überhaupt Sinn für speculative Physik haben.

Zu den in der neuern Zeit besonders unbeachtet gelassenen Gegenständen dieser Art gehören die apodiktischen Behauptungen der Atomistiker *).

Es muss in der That auffallend sein, wie in dieser Rücksicht viele unserer Physiker auf so manchen Erbtheil des Kant'schen Nachlasses in schnöder Weise resigniren, dagegen lieber die ärmsten Leukippe und Demokrite bleiben wollen und da in einer gewissen Bequemlichkeit auf Dingen ruhen bleiben, denen alle Ansprüche auf eine rationelle Basis abgehen.

An die Spitze der Discussion über die Nichtigkeit der die Atomistik betreffenden Argumentation stelle ich ein aus ihren unvereinbaren Verhältnissen hervorgehendes Dilemma.

Alle, auch die atomistischen Mineralogen, stimmen darin überein, dass in jedem Krystalle nach verschiedenen Richtungen verschiedene Cohärenzgrade stattfinden, dass seine Substanz nach einigen Richtungen weniger zusammenhält als nach anderen, dass also in einem jeden Krystalle auch gewisse Minima

---

*) Was bereits früher, und zwar *a priori*, gegen die unhaltbare Hypothese der Atomistik nach dem Erscheinen der Kant'schen *metaphysischen Anfangsgründe der Naturwissenschaften* (Riga 1786) geltend gemacht worden ist, findet sich vor Allem in: C. S. Weiss's *dynamische Ansichten*, im *Anhange zur Uebersetzung der Anfangsgründe der Physik von Hauy*, Leipzig 1804. 1. Thl. S. 365 und fg. — Fries's *Abhandlung über Atomistik und Dynamik*, in den Studien von Daub und Creuzer, 3. Bd. No. 1. Jahrg. 1807. S. 201 u. fg. — E. G. Fischer's *Abhandlung über das Unendlichkleine und die Atome*. Berlin 1831.

der Cohärenz gegeben sind, welche sich der Erscheinung dadurch offenbaren, dass der Krystall nach den Richtungen derselben leichter zerrissen oder nach den darauf normalen Richtungen leichter gespalten werden kann als nach anderen Richtungen.

Zugleich werden, ja der Erfahrung gemäss müssen aber auch die atomistischen Mineralogen zugeben, dass alle Mineralien das Gesetz eines unbestimmten Maassstabes für die Grösse ihrer Individuen beherrscht, ein Gesetz, welchem zufolge die Individuen z. B. eines Quarzes eben so in wahren Kolossen auftreten, als auch zu mikroskopischer Kleinheit herabsinken können, und welches im Extreme der Kleinheit das krystallisirte Individuum nur die Grösse eines Atoms erreichen lässt.

Die Phantasie der Atomistiker macht es schlechthin unmöglich, die Spaltbarkeit als eine unmittelbar mit dem Dasein der Minima der Cohärenz gegebene Eigenschaft vorzustellen und daher ohne Grenzen stattfinden zu lassen, zumal da diesen Physikern alle Instrumente, selbst die Schiek'schen Mikroskope, nicht gut genug sind, dergleichen Spaltungsstücke weiter zu verfolgen.

Also bleiben nur zwei Möglichkeiten übrig, auf welche ich hier aufmerksam machen wollte; entweder nämlich sind die atomgrossen Krystallindividuen nicht spaltbar, oder es giebt keine Atome.

Ermangeln die atomgrossen Individuen der Spaltbarkeit, so sind sie aus dem Gebiete der Krystalle gänzlich auszuschliessen, weil unmittelbar mit der Krystallgestalt die Blätterdurchgänge im genauesten, mathematisch erweislichen Zusammenhange stehen und somit eins das andere erheischt, und dann sind solche spaltungslose Bildungen lediglich Pseudomorphosen, nämlich entweder Ausfüllungsmassen, oder Abdrücke in den Eindrücken, welche früher einmal vorhandene und nachher zerstörte Krystalle in einer sie umgebenden Masse zurücklassen, oder auch Einhüllungsmassen, sogenannte Inkrustate, welche sich nach Art eines Ueberzuges oder einer Schale um einen vorhandenen Krystall wie um einen Kern anlegten, oder endlich auch regenerirte Massen, indem gewisse Krystalle ihrer Substanz nach eine gänzliche Veränderung erlitten, ohne dass sich die äussere Form änderte. Und hiernach ermangeln alle Pseudomorphosen jeder Ur-

sprünglichkeit, so wie jedes Zusammenhanges mit den übrigen, also auch mit denjenigen Eigenschaften, die sich auf krystallinische Spaltbarkeit beziehen. Somit würde sich dann also der Begriff des Krystalles nur auf einen bestimmten, die Atomgrösse übersteigenden Maassstab beschränken. Diese Beschränkung liegt aber nicht in jenem Gesetze des unbestimmten Maassstabes für die Grösse der Krystallindividuen, und es ist somit selbst das atomgrosse Individuum noch spaltbar.

Ist es aber spaltbar, so geht von selbst der Begriff des Atoms verloren, und somit verschwindet auch die Richtigkeit der Argumentation aller Atomistik, und es wäre das aus diesen unvereinbaren Verhältnissen hervorgegangene Dilemma ohne Schwierigkeit gelöst.

X.

Resultate der chemischen Untersuchung mehrerer sächsischer Hüttenproducte.

Von

C. M. KERSTEN, Prof. der analytischen Chemie zu Freiberg.

(Aus dem Jahrbuche für den sächs. Berg- und Hüttenmann auf 1841 vom Verf. mitgetheilt *)).

In Folge hohen Orts angeordneter Erörterungen wegen des namhaften Silberverlustes bei dem Abtreiben auf der Muldner Schmelzhütte in neuester Zeit wurde ich mit der chemischen Untersuchung sowohl der gewöhnlichen vom Erzrohstein erhaltenen Werke, als des vom Schlackenrohstein gefallenen Werkbleies beauftragt.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate sind nachstehende:

1) Werkblei vom Erzrohstein von der Halsbrückner Hütte.

Das Werkblei war weiss, sehr weich und enthielt keine Spur von Eisen und Schwefel, auch so wenig Kupfer, das Kaliumeisencyanür in seiner Auflösung nur einen blassrothen

---

*) Fortsetzung der früheren Mittheilungen. Vgl. d. J. XVI. 193.

Niederschlag bewirkte und seine Gegenwart durch kaustisches Ammoniak nicht einmal angezeigt wurde. Bei der Auflösung des Bleies in rauchender Salpetersäure blieben nur wenige weisse Flocken zurück, welche durch Glühen in antimonige Säure verwandelt wurden, woraus man die Menge des Antimons in dem Bleie berechnete. Von Nickel, von dem sich noch geringe Mengen gewöhnlich in dem Bleisteine befinden, konnte in diesem Werkblei keine Spur aufgefunden werden.

100 Th. des Werkbleies vom Erzrohstein wurden zusammengesetzt gefunden aus:

96,50	Blei,
1,39	Antimon,
0,96	Zink,
1,15	Silber, Spur Kupfer, Arsenik und Verlust.
100,00.	

2) Werkblei vom Erzrohstein von der Muldner Schmelzhütte.

Dieses Werkblei war ebenfalls weiss und weich, enthielt keine Spur Eisen, Nickel und Schwefel, dagegen etwas mehr Kupfer als das vorige, indessen immer noch so wenig, dass seine Quantität mit Zuverlässigkeit nicht quantitativ zu bestimmen war.

100 Th. dieses Werkbleies wurden zerlegt in:

97,00	Blei,
1,00	Antimon,
0,80	Zink,
1,20	Silber, Spur Kupfer, Arsenik und Verlust.
100,00.	

3) Werkblei vom Schlackenrohstein von der Muldner Schmelzhütte.

Dieses Werkblei war von der Bleiarbeit, bei welcher, statt gewöhnlichen zugebrannten Rohsteines, Rohstein vom Verschmelzen alter Haldenschlacken zugeschlagen worden war. Da dieser Rohstein in der Regel zinkhaltiger als der gewöhnliche Rohstein ist, so vermuthete man, dass auch die bei Verwendung dieses Rohsteines zur Bleiarbeit erhaltenen Werke zinkreicher als gewöhnlich sein würden. Das untersuchte Werkblei

war den obengedachten Werken in Farbe und Geschmeidigkeit gleich, enthielt keinen Schwefel, kein Eisen und kein Nickel. Der Kupfer- und Arsenikgehalt gab sich auch als höchst unbedeutend zu erkennen.

100 Th. Werkblei wurden zusammengesetzt gefunden aus:

97,20 Blei,
0,84 Antimon,
0,90 Zink,
1,06 Silber, Spur Kupfer, Arsenik und Verlust.
100,00.

Sonach ist das Werkblei vom Schlackenrohstein, wenigstens im vorliegenden Falle, nicht zinkischer, als es die gewöhnlichen Werke sind.

Aus vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass die Werkbleie beider Freiberger Hütten vom Erzrohstein und Schlakkenrohstein, sowohl in ihrer qualitativen als quantitativen Mischung nicht merklich von einander verschieden sind, und dass der gegenwärtig grössere Silberverlust bei dem Abtreiben auf der Muldner Hütte nicht von einem grössern als gewöhnlichen Gehalte der Werke an Antimon, Arsenik und Zink abzuleiten ist, sondern in anderen, weiter zu erörternden Ursachen begründet sein möchte.

4) Bleiamalgam.

Bei der Amalgamation bildet sich gegenwärtig häufiger und in grösserer Menge als früher ein *bleiisches Amalgam*, das eine dunklere Farbe als das gewöhnliche Silberamalgam besitzt und sich an die Wände der eisernen Tröge, worin das Quecksilber aufbewahrt wird, anhängt. Nach dem Glühen in verschlossenen Gefässen hinterlässt dieses Amalgam ein dunkelgraues Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt und aus dem durch den Magnet zarte schwarze Flitter in geringer Menge ausgezogen werden. Diese sind ein zufälliger Bestandtheil des Amalgams und bestehen aus metallischem Eisen und magnetischem Eisenoxyd, welche beide von den eisernen Quecksilbertrögen herrühren.

100 Th. des Rückstandes vom Ausglühen des Bleiamalgams wurden zerlegt in:

21,58 Silber,
52,42 Blei,
15,20 Kupfer,
9,85 Eisenoxyduloxyd,
Spur Antimon.

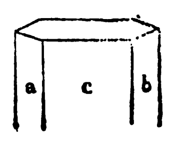
99,05.

5) Krystallisirtes Hüttenproduct, gefallen bei der Bleiarbeit.

Dieses interessante Product fand sich beim Ausbrennen auf der Sohle eines Bleiofens auf der Muldner Schmelzhütte. Das untersuchte Stück hatte nahe 4 Zoll im Quadrat und war auf der Oberfläche mit sehr vielen, 3—4 Lin. langen, dünnen spiessigen Krystallen bedeckt. Mein Hr. College, Prof. Naumann sen., hatte die Gefälligkeit, folgende Charakteristik von demselben zu entwerfen.

Farbe: stahlgrau, dem Weisslich-Blaugrau etwas genähert.
Glanz: metallisch.
Strich: glänzend.
Härte: = 3 (wie Kalkspath).
Spec. Gew.: dasselbe wurde von mir zu 9,21 gefunden.
Tenacität: geschmeidig, doch beim Ritzen der Krystallflächen noch etwas Pulver gebend, übrigens hämmer- und streckbar.

Krystallform: breite dünne spiessige Säulen, gebildet von 2 sehr vorherrschenden und 4 sehr untergeordneten Flächen, welche letztere *paar*weise zwischen den ersteren liegen, jedoch *nicht* gleich geneigt sind; die eine, a, bildet mit c ungefähr 144°, die andere, b, mit c ungefähr 133°; b : a = 97°.



Hiernach ist das Krystallsystem entweder monoklinoëdrisch mit säulenförmiger Verlängerung nach der Orthodiagonale (wie bei Epidot), oder triklinoëdrisch. Da die säulenförmigen Krystalle mit ihren Enden immer in einander gewachsen sind, so lässt sich von Endkrystallisation etwas nicht beobachten.

Beim Erhitzen in einer an beiden Enden offenen Glasröhre

schmelzen die Krystalle, aber schwieriger als reines Blei; die entstandene Kugel bedeckt sich mit Oxyd und an den Wänden der Glasröhre oberhalb der Probe bildet sich ein leichter weisser flüchtiger Beschlag.

Auf Kohle schmelzen die Krystalle ziemlich leicht, wobei erstere anfänglich mit Antimonoxyd und Zinkoxyd, später auch mit Bleioxyd beschlagen wird. Gleichzeitig entwickelt sich ein schwacher Arsenikgeruch. Werden die Krystalle mit Borax im Reductionsfeuer auf Kohle geschmolzen, so erhält man ein durchsichtiges ungefärbtes Glas. Als dasselbe hierauf am Platindrahte im Oxydationsfeuer geschmolzen wurde, erlitt es keine Veränderung.

Der Gang der quantitativen Analyse war folgender.

5 Gr. der zerkleinerten Krystalle wurden mit verdünnter Salpetersäure digerirt, bis diese keinen Angriff mehr zeigte. Hierauf wurde die Auflösung von dem weissen Rückstande abgegossen und letzterer mit rauchender Salpetersäure digerirt, um aus ihm alles Blei auszuziehen. Diese Auflösung wurde nun von dem Rückstande abfiltrirt und dieser so lange mit kochendem Wasser ausgesüsst, bis dieses nicht mehr auf Blei reagirte. Der Rückstand wurde geglüht und aus der erhaltenen antimonigen Säure das Antimon berechnet. Aus der salpetersauren Auflösung fällte man nach Entfernung des Säureüberschusses durch Abdampfen mittelst Schwefelsäure das Bleioxyd, worauf die Auflösung nahe zur Trockne verdampft, mit Wasser verdünnt, sodann die kleine Menge schwefelsaures Bleioxyd abfiltrirt und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wurde. Das Schwefelkupfer wurde durch Rösten in Kupferoxyd verwandelt und aus der rückständigen Flüssigkeit das Zinkoxyd durch Schwefelammonium gefällt u. s. w. Der Silbergehalt wurde durch Abtreiben ermittelt.

100 Th. der Krystalle wurden auf diese Weise zusammengesetzt gefunden aus:

90,10	Blei,
6,48	Antimon,
1,50	Kupfer,
1,42	Zink,
0,24	Silber,
Spuren	Arsenik, Schwefel und Nickel.
99,74.	

XI.

Neue Meteorsteine.

Das Heft der *Compt. rend.* vom 12. Juli 1841 liefert die Beobachtungen mehrerer Gelehrten über neuerlich gefallene Aërolithen, aus welchen das Wissenswürdigste hier mitgetheilt werden soll.

Nach Angabe des Hrn. Longueman wurde am 12. Juni Nachmittags halb 2 Uhr bei Chateau Renard und im Umkreise von 3 Lieues ein eigenthümliches, mehrere Secunden andauerndes Getöse von mehreren Leuten vernommen, die es mit dem Geräusch eines einstürzenden Hauses oder eines fernen Artilleriefeuers verglichen. Dabei war der Himmel seit Tagesanbruch vollkommen unbedeckt. Gleichzeitig mit diesem Getöse fiel etwa 1 Lieue von Chateau Renard ein Meteorstein nieder. Augenzeugen waren nur zwei Kinder, deren Angaben über das Nähere gewiss höchst unzuverlässig sind. Dass sie wirklich nichts gesehen haben, geht schon daraus hervor, dass es, trotz der wunderbaren Zeichen, Niemandem einfiel, nach einem Meteorsteine zu suchen. Erst am 13. Juni fand man die Bruchstücke, deren grösstes 15 Kilogr. wog.

Aus den örtlichen Zeichen, aus Grösse, Gestalt und Richtung der in das Erdreich geschlagenen Löcher zieht Hr. Longueman den Schluss, dass eine erste Explosion eintrat, als der Stein die Erde fast erreicht hatte, dass diese Explosion ihn in zwei Stücke zersprengte und zugleich den Fallwinkel und die beschleunigte Fallgeschwindigkeit abänderte. Demnach können ganz wohl beide Bruchstücke senkrecht an verschiedenen Stellen des Bodens niedergefallen sein. Gleich nach dem Falle scheint das eine Bruchstück in tausend Stücke zersprengt zu sein, während das andere mit dumpfem Schlage in die Erde stiess. Hr. Dufresnoy hat die Bruchstücke näher untersucht. Er findet aus der Gestalt der Bruchstücke, besonders des grössten, dass der ganze Stein eine völlig unregelmässige Gestalt gehabt haben muss und nur Bruchstück eines viel grössern Körpers gewesen sein kann.

Die äussere Oberfläche trägt die bei diesen Steinen charakteristische schwarze Kruste. Der Bruch ist körnig.

Eine schwarze, fast handgrosse Platte, das Ueberbleibsel

eines kleinen Erzganges in diesem Steine, zeigt, dass die durch den Fall bewirkte Spaltung ihrer Richtung nach zum Theil durch diesen Erzgang bestimmt wurde. — Dieser Meteorstein trägt das äussere Gepräge eines Trachyts, ist sehr hellgrau und durchaus krystallinisch.

Jedenfalls aber zeigen die im ganzen Gestein gleichförmig vertheilten Körner von metallischem Eisen, dass es keine Bildung unsers Erdballes ist, auf welchem bekanntlich das Vorkommen metallischen Eisens noch nicht erwiesen ist. Am ähnlichsten ist der Stein mehreren Hohofenproducten, die sich in der *Ecole des Mines* finden.

Die Loupe zeigt zwei Mineralien, ein fast blättriges, das stellenweise eine Gruppirung zeigt, wie sie in den hemitropischen Massen von Albit und Labrador auftreten. Das andere mit glasigem Bruche könnte man für Quarz halten, wenn dieser in vulcanischen und meteorischen Steinen vorkäme. Ausser diesen beiden Mineralien sieht man mit blossen Augen schwarze glasige Kugeln, die dem Perlit ähneln. Diese Kugeln verdanken ihr Entstehen der Schmelzung, denn das Innere entspricht dem Teige eines Gesteines. Ausserdem sieht man noch kleine, schwarzglänzende Blättchen, die dem Graphit gleichen, wie er im Gneis vorkommt.

Mit dem Mikroskope sieht man nichts mehr, aber Säuren legen noch längere Krystalle mit grossem Glanz und Längenstreifung bloss, welche Epidot zu sein scheinen.

Die mittlere spec. Schwere ist 3,56; die der Metallstücke, welche man durch den Magnet isolirt, 6,48.

Das Löthrohr schmelzt den Stein sogleich zu einer schwarzen blasigen Schlacke, der seiner äussern Kruste gleicht. Zur chemischen Analyse sind die Zusammensetzungstheile ziemlich leicht zu trennen.

Der erste Theil, durch den Magnet gewonnen, ist eine Legirung von Eisen und Nickel und bildet 9—10 p.C. des Ganzen.

Die beiden anderen trennen sich durch Säuren. 51 p.C. sind sehr leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Dieses leicht lösliche Silicat scheint sich nach früheren Versuchen des Verfassers in mehreren Meteorsteinen zu finden.

Aus dem Verlaufe der Analyse geht hervor, dass das Eisen, welches krystallinisch erscheint, ungefähr 14 p.C. Nickel

enthält, dass der auflösliche Theil fast ganz aus Kieselsäure, Eisenoxydul und Magnesia besteht und die Zusammensetzung des Epidots zeigt, in welchem der Sauerstoff der Basen und der Säure gleich sind.

Die Gesammtanalyse, welche von geringem Interesse ist, liefert folgende Zahlen:

Kieselsäure	38,13
Magnesia	17,67
Eisenoxydul	29,44
Manganoxydul	eine Spur
Thonerde	3,82
Kalk	0,14
Eisen	7,70
Nickel	1,55
Schwefel	0,39
Kali	0,27
Natron	0,86
	99,97.

In der Gruppirung stellen sich die Elemente so heraus:

Legirung von Eisen und Nickel	9,25
Schwefelkies	0,67
Eisenperidot (löslich in Säuren)	51,62
unlösliche Substanz, die mit keinem Mineral Aehnlichkeit hat	38,17
	99,71.

Nach dem Vortrage dieses Berichtes bemerkte Hr. Biot, dass die Entzündung feuriger Meteore nicht innerhalb der Atmosphäre geschehe, da man sie schon feurig in viel grösserer Höhe erscheinen sehe. Man muss daher die Entzündung einer bis jetzt unbekannten Ursache zuschreiben, die aber jedenfalls, wenn sie dem Eintritte in die Atmosphäre vorausgegangen ist, die Oxydation sehr beschleunigt.

In demselben Hefte giebt Hr. Dufresnoy Bericht über eine andere Erscheinung ähnlicher Art. Es war am 17. Febr. 1841 bei Vernet-les-Eaux in den Pyrenäen ein Staub gefallen, von welchem ein Theil auf einem Zinkdache gesammelt und der Academie übersandt wurde.

Dieser Staub ist gelblich-roth und weich anzufühlen, bis auf einige harte Körner, die sich isoliren lassen, glasigen Bruch zeigen und Quarz zu sein scheinen.

Vor dem Löthrohre schmilzt der Staub zu einem grauen Email, mit Phosphorsalz zu einer Glaskugel, in welcher eine Wolke von Kieselsäure bleibt.

Mit den Säuren erhitzt er sich stark und löst sich zum Theil auf.

Die Analysen über beide Theile, deren löslicher Theil 41,04 p.C. beträgt, während der unlösliche 58,69 ausmacht, gaben folgende Resultate:

I. Löslicher Theil.

Kohlensaurer Kalk	63,86
Eisenoxyd	36,14
	100,00.

II. Unlöslicher Theil.

Kieselsäure	72,57
Thonerde	15,19
Eisenoxydul	eine Spur
Kali	5,32
Magnesia (mit Kieselsäure gemengt)	2,53
Verlust	4,39
	100,00.

Wenn man die grösseren Quarzkörner abrechnet, so entspricht der unlösliche Theil einigermaassen dem Feldspath, und das Pulver würde aus

Quarz,
Eisenoxyd,
Kalkstein und
Feldspath

zusammengesetzt sein, mithin ganz der Zusammensetzung der benachbarten Felsen entsprechen, die aus Granit und Kalkstein mit Eisenerzen bestehen. Das Pulver könnte also füglich durch einen Wirbel gehoben, in einer Wolke abgeladen und von dieser auf die Vallée de Prades geschüttet sein.

XII.

nigung des Schwefelkohlenstoffes.

Von

CHRIST. SCHÜTZ.

er Schwefelkohlenstoff ausser seiner medicinischen An-
auch in der Technik anfängt zu Firnissen gebraucht
n, vielleicht auch schon mehr angewandt worden wäre,
ıt sein unangenehmer Schwefelwasserstoffgeruch, wel-
auch durch vorsichtige Rectification nicht entzogen
ınn, der häufigern Anwendung entgegen stände, so
ich, die Reinigung und damit die Befreiung desselben
n unangenehmen Geruche auf folgende Art zu bewirken.
ıetzte nämlich zu Schwefelkohlenstoff so lange unter
ln trocknes gepulvertes Bleiweiss (kohlensaures Blei-
zu, bis es sich nicht mehr bräunte, worauf ich die
ıetzen liess und in einem bedeckten Trichter abfiltrirte.
eugt zu sein, dass der Schwefelkohlenstoff nichts auf-
hielt, so destillirte ich ihn bei so gelinder Wärme ab,
e in's Kochen gerieth. Die letzten Spuren der Flüs-
ıren etwas gelblich gefärbt, sie hinterliessen aber ei-
bedeutenden Rückstand, dass man ihn mit der Loupe
ırnehmen konnte. Weil aber beim Abfiltriren immer
iche Quantität Schwefelkohlenstoff in der braunen Masse
bt und also verloren geht, so wäre statt des Abfil-
ı Abdestilliren vom Schwefelblei zu empfehlen. Das
Destillat bräunt nun das Bleiweiss nicht mehr.
n Versuch stellte ich mit ganz frisch bereitetem und
m Schwefelkohlenstoff (der jedoch sehr stark nach
ʼasserstoff roch) an, wie ihn Hr. Apotheker Simon
im Grossen darstellt.

XIII.
Chemische Notizen.

Von

H. REINSCH.

1) Bleifreie Töpferglasur.

Es ist bekannt, dass die Bleiglasur der irdenen Gefässe schon öfters die Veranlassung zu Erkrankungen gegeben hat, da sich diese, zumal wenn die Töpfe länger gebraucht und durch Scheuern rauh geworden sind, in sauren Flüssigkeiten auflöst, was vorzüglich dann stattfindet, wenn solche Flüssigkeiten in bleiglasirten Gefässen erkalten. Man hat sich deshalb bemüht, eine gute bleifreie Glasur zu entdecken, welche die Vortheile jener, nämlich deren leichte Schmelzbarkeit und vollkommene Verglasung der Gefässe besitze, ohne deren nachtheilige Folgen auf die Gesundheit auszuüben.

Das einfachste Verfahren, um dieses zu bewerkstelligen, scheint bis jetzt noch wenig bekannt zu sein, und ich halte es daher nicht für überflüssig, auf dasselbe aufmerksam zu machen.

Es bestehen hier in Kirchenlamitz mehrere bedeutende Töpfereien, welche einen grossen Theil des nördlichen Baierns, der Herzogthümer Sachsen und der fürstl. Reussischen Länder mit ihren Fabricaten versehen. Der Vortheil der hiesigen Geschirre besteht vorzüglich in ihrer grossen Dauerhaftigkeit und deren Unveränderlichkeit im Feuer. Man kann einen leeren Topf ohne vorhergegangenes Erwärmen keck in starkes Kohlenfeuer setzen, ohne dass derselbe springt; ja diese Gefässe sind zu chemischen Arbeiten selbst den hessischen Schmelztiegeln weit vorzuziehen; ich habe schon öfters silberhaltige Erze mit 6—8 Pfd. Blei oder auch mit Bleiglätte in der stärksten Hitze geschmolzen, ohne dass ein solcher Topf gesprungen oder das fliessende Metall durchgedrungen wäre. Dabei kostet ein solcher Topf vom Inhalt eines Maasses einen Kreuzer, während ein hessischer Schmelztiegel von gleicher Grösse wenigstens 12—15 Kreuzer zu stehen kommt; letztere saugen aber einestheils so viel vom Blei ein, dass man stets einen bedeutenden Verlust daran hat, anderntheils dringt die Masse zuweilen ganz hindurch; so war bei der Reduction von $1/2$ Pfd. Chlorsilber mit Pottasche in ei-

nem solchen Tiegel das Silber hindurchgedrungen und wurde im Aschenherde gefunden. Auch zur Bereitung von Schwefelkalium und zur Abdampfung saurer Extracte eignen sich diese Geschirre vorzüglich, da man ein Zerspringen derselben nicht zu fürchten hat; weniger hingegen sind sie zur Krystallisation der Salze anwendbar, da die Salzlaugen etwas hindurchdringen. — Aber noch ein besonderer Vortheil der hiesigen Geschirre besteht darin, dass ein grosser Theil derselben mit vollkommen bleifreier Glasur glasirt ist. Diese besteht aus nichts Anderem als gewöhnlichen Hohofenschlacken. Man stösst dieselben erst in einem Granitmörser zu Pulver, dieses wird dann auf einer Glasurmühle mit Wasser gemahlen und damit die Töpfe, wie gewöhnlich, durch Herumschwenken der Glasurmasse überzogen. Die Töpfe, welche mit reiner Schlackenglasur versehen sind, kommen zunächst des Schürloches zu stehen, da die Schlackenglasur etwas schwerer schmelzbar ist; hierauf kommt ein zweiter Satz Töpfe, welche mit einer Mischung von Schlakken mit Bleiglasur glasirt werden, und in dem letzten Satze der Töpfe an und in dem Schlote, wo die Hitze am schwächsten ist, wird die Bleiglasur nur mit wenig Schlackenglasur vermischt. Die blosse Schlackenglasur ist schön dunkelgelb und vollkommen glasig, ohne irgend eine Blase; sie blättert nicht so leicht ab wie die Bleiglasur und widersteht der Einwirkung der Säuren; es wäre deshalb zu wünschen, dass diese Art zu glasiren allenthalben eingeführt würde, zumal sie nebst ihren bedeutenden Vortheilen in Bezug auf Gesundheit und Dauerhaftigkeit auch sehr wohlfeil ist, da die Schlacken unentgeldlich bei jedem Hohofen zu erhalten sind, indem diese bis jetzt nur auf die Strassen geschüttet worden sind.

Es schien mir nicht uninteressant, diese Schlacken einer Analyse zu unterwerfen, um deren Verhältniss in Bezug auf die Zusammensetzung des Glases kennen zu lernen. Die zur Töpferglasur gebräuchlichen Schlacken sind theils bouteillengrün, vollkommen geschmolzen, durchsichtig wie Glas und enthalten viele kleine Luftbläschen; sie sind härter als Fensterglas, da sie am Stahle Funken geben und in jenes ritzen, ohne vom Glase geritzt zu werden; theils sind sie hell- bis dunkelblau, die blaue Farbe ist oft sehr schön, gewöhnlich aber in's Graue überge-

hend. Bekanntlich hat Hr. Prof. Kersten *) diese blaue Farbe der Hohofenschlacken dem Titanoxyd zugeschrieben. Von dem Eisenoxydul kann sie nicht herkommen, da dieses keine blauen Glasflüsse giebt, während das Manganoxydul mit Kali, Kalk und Natron stets blaue Glasflüsse giebt. Dass die Schlacken oft kleine Mengen Titan enthalten, ist bekannt, aber dass deren blaue Farbe davon herrühre, ist nicht wohl möglich, da diese stets dem Mangan zugeschrieben werden muss; denn einestheils kann man sich direct davon überzeugen, dass die blaue Farbe vom Mangan herrühre, anderntheils müsste aber dann in solchen blauen Schlacken sehr viel Titan enthalten sein. Ich habe bei der qualitativen Analyse mehrerer blauen Schlacken auch keine Spur von Titan erhalten.

Die zur Töpferglasur verwandte blaue Schlacke hat ein spec. Gewicht von 2,725 und ist leicht schmelzbar, so dass ein Splitter derselben schon in der Lichtflamme schmilzt. Vor dem Löthrohre schmilzt sie unter Blasenwerfen zu einem graulichen Korne; in Borax löst sie sich leicht zu einem klaren, kaum gefärbten Glase auf, setzt man demselben aber etwas Kali oder Natron zu, so nimmt dieses in der Oxydationsflamme sogleich eine violette Farbe an. Mit Natron giebt sie in der Reductionsflamme eine bräunliche unklare Perle, welche aber in der Oxydationsflamme sogleich eine schöne blaue Farbe annimmt, eine Reaction, die nur dem Mangan eigenthümlich ist, denn rührte die Farbe nach Hrn. Prof. Kersten von Titan her, so müsste gerade der umgekehrte Fall stattfinden, was auch bekanntlich mit der Boraxprobe geschieht, während nach Berzelius **) die Titansäure in Verbindung mit Soda nicht zu reduciren ist.

Bei Uebergiessung der feingeriebenen Schlacke mit concentrirter Salzsäure entwickelt sich etwas Wasserstoffgas, was jedenfalls von eingesprengtem metallischem Eisen herrührt; übrigens wird die Schlacke weder von dieser Säure noch vom Königswasser aufgeschlossen. Ich bediente mich daher zu diesem Zwecke der Schmelzung mit trocknem kohlensaurem Natron,

---

*) Dies. Journ. Bd. XX. S. 378.

**) Anwendung des Löthrohres. 2. Aufl. S. 87.

zur Bestimmung des Kali's aber schloss ich die Schlacke durch Schmelzung mit salpetersaurem Baryt auf. Folgende Verhältnisse wurden erhalten:

		O.
$\dddot{Si}$	= 65,00	33,76
$\dot{Ca}$	= 12,35	
$\dot{Mg}$	= 2,56	
$\dot{K}$	= 2,00	10,59
$\ddot{\bar{Al}}$	= 8,00	
$\dot{Fe}$	= 5,00	
$\dot{Mn}$	= 4,50	
	99,41.	

Nimmt man aber an, wie doch aus der Farbe der Schlacke hervorgeht, dass das Mangan höher oxydirt sei, so erhält man den Sauerstoffgehalt der Basen zu 11, also gerade den dritten Theil von dem der Kieselerde. Im böhmischen Glase verhält sich der Sauerstoffgehalt der Kieselerde zu dem der Basen wie 4:1, im Fensterglase wie 2:1; die Schlacke wäre demnach ein zwischen diesen stehendes Glas, nämlich 3:1. Uebrigens nähert sich die procentische Zusammensetzung der Schlacke am meisten der des französischen Bouteillenglases, welches nur statt Kali Natron enthält und weniger Manganoxyd. Schliesslich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass die Schlacken wegen ihrer Zusammensetzung und Leichtschmelzbarkeit gewiss mit Vortheil statt der alten Glasscherben, welche immer theuer sind, als Zuschlag zur Bouteillenglasmasse benutzt werden können.

2) *Künstliches Bittersalz aus Serpentin.*

Als ich neulich verdünnte Schwefelsäure in einem Serpentinmörser hatte stehen lassen, so waren nach Verfluss einiger Wochen schöne vierseitige Prismen von schwefelsaurer Magnesia entstanden, die mit schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt waren; ich wiederholte den Versuch, wobei sich noch eine grössere Menge Bittersalzkrystalle als das erste Mal bildete. Auf diese Weise könnte man durch Behandlung von Serpentin mit Schwefelsäure das Bittersalz sehr leicht und wohlfeil gewinnen.

3) *Analyse einer in einem Kalkofen entstandenen krystallisirten Schlacke.*

Vor Kurzem erhielt ich durch meinen Bruder, Otto Reinsch, eine Schlacke, welche er von dem Oekonom Wettermann in Tonndorf bei Culmbach erhalten hatte, in dessen Kalkofen sie entstanden war.

Man verwendet dort einen Liaskalk zum Brennen und benutzt dazu einen Torf, der zuweilen sehr vitriolhaltig ist; ich besitze ein Stück solchen Torfes, welches sich nach und nach mit einem weissen Anflug von Eisenvitriol bedeckt hat. In dem Liaskalk befinden sich, wie bekannt, viele Versteinerungen, so dass oft die ganze Masse aus Muschelschalen zu bestehen scheint. Nebst Talkerde enthält er immer auch Kiesel- und Thonerde. Nach Hrn. Wettermann's Angabe bildet sich die eigenthümliche Schlacke sehr häufig und hat das Unangenehme, dass sie wegen ihrer Teigigkeit den Rost verstopft, wodurch die rasche Verbrennung des Torfes gehindert wird. Sowohl ihr schönes krystallinisches Ansehen wie die eigenthümliche Entstehungsweise veranlassten mich, sie einer Analyse zu unterwerfen.

Die Schlacke besitzt eine dunkelgraugrüne serpentinähnliche Farbe.

An den Kanten kleiner Splitter ist sie durchscheinend und besitzt Glasglanz.

Sie ist spröde und lässt sich zwischen den Fingern zerbröckeln.

Sie besteht aus sternförmigen concentrischen rhombischen Prismen.

Härte = 5 bis 6.

Spec. Gew.: 2 Stückchen von 30 Gr. wogen 2,856, ein kleineres zu 8,4 Gr. hatte ein spec. Gew. von 3,111. Diese Verschiedenheit rührt wahrscheinlich nur von Luftbläschen her.

Auf eine empfindliche Magnetnadel wirkte sie sehr schwach anziehend.

Für sich auf Platindraht färbt sie die Löthrohrflamme nicht besonders, bei starkem Blasen schmilzt sie an den Kanten unter Blasenwerfen zu einem schwarzen Korne.

In Borax löst sie sich leicht zu einem klaren Glase auf, welches bei der Abkühlung bouteillengrün, bei vollkommener

Erkaltung aber wieder farblos wird; man kann eine grosse Menge Substanz auflösen, ohne dass die Perle getrübt oder stark gefärbt würde.

In Phosphorsalz löst sie sich zu einem ähnlichen Glase wie mit Borax auf, doch bleiben Kieselflimmern zurück; bei sehr viel Substanz bildet sich ein grünliches trübes Glas, welches, mit Salzsäure befeuchtet, die Löthrohrflamme nicht blau färbt; nachdem man die Perle stark geglüht hat, behält sie eine Zeit lang die grüne Farbe, diese verschwindet aber wieder und die Perle wird emailleartig.

In Soda löst sie sich bei geringer Menge zu einem klaren, beim Erkalten trüb werdenden Glase auf; sättigt man die Probe möglichst mit dem Mineral, so nimmt sie eine blaugrüne Farbe an, woraus sich der Mangangehalt ergiebt, der jedoch nur sehr gering sein kann, da mit Borax keine Reaction erhalten werden konnte.

Qualitative und quantitative Bestimmung der Bestandtheile.

1) Das Mineral, für sich in einer Glasröhre geglüht, giebt eine kaum wägbare Spur Wasser. Das zu Pulver zerriebene ist jedoch ziemlich hygroskopisch, weshalb es vor der Untersuchung schwach geglüht werden muss.

2) Das zu feinem Pulver zerriebene Mineral wurde mit Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und, wie gewöhnlich, auf einen Gehalt von Fluor geprüft, es konnte jedoch keine Spur davon wahrgenommen werden; nach Verfluss von mehreren Tagen hatte sich der Brei in ein sehr voluminöses weisses Pulver verwandelt.

3) In Salpetersäure löst sich das fein zerriebene Mineral sehr leicht unter geringer Entwickelung von Stickoxydgas und Ausscheidung gallertartiger Kieselerde auf. Durch Baryt- und Silbersalze konnte weder Schwefel- noch Salzsäure entdeckt werden; nach Sättigung der salpetersauren Lösung mit Ammoniak und Vermischung mit essigsaurem Blei hatte sich nach Verfluss von 24 Stunden eine schwache Trübung gebildet, die vielleicht einer Spur von Phosphorsäure zugeschrieben werden kann; eine ähnliche Reaction war auch erhalten worden, als das Mineral mit kohlensaurem Kali und Natron geschmolzen und auf diese Säure geprüft worden war. Aus den verschie-

denen Reactionen nach den bekannten Methoden wurden als Bestandtheile Eisen, Mangan, Kiesel-, Kalk-, Talk- und Thonerde ausgemittelt.

Bei Uebergiessung des Pulvers mit concentrirter Salzsäure wird es im Augenblicke unter Erwärmung in eine gallertartige Masse umgewandelt. Die salzsaure Lösung wurde von der Kieselerde abfiltrirt und nach der Fuchs'schen Methode das Eisen in Oxyd verwandelt und mit Kupfer gekocht; der Verlust betrug 0,9, was 0,8 Eisenoxydul entspricht (in 20 Theilen).

Aus der Lösung wurde durch Zusatz von Schwefelsäure und Vermischung mit Weingeist die Kalkerde als Gips gefällt.

Bei einer zweiten Auflösung des Minerals in Salzsäure wurde die von der Kieselerde getrennte Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, bis sich die Flüssigkeit von sich ausscheidendem Eisenoxyd gelb färbte; die Metalloxyde wurden durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; in der abfiltrirten Lösung brachte hinzugesetztes Ammoniak keine Trübung hervor, woraus hervorging, dass auch die Thonerde in Verbindung mit den Schwefelmetallen präcipitirt worden war. Der ausgewaschene Präcipitat wurde noch feucht in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure schwach übersättigt und die Thonerde mit zweifach-kohlensaurem Ammoniak gefällt. Der in Kalilauge unlösliche Rückstand wurde in Königswasser gelöst, wobei noch eine Portion Kieselerde ungelöst blieb, die also auch durch das Schwefelwasserstoffgas mit gefällt worden war. Die oben erhaltene Flüssigkeit endlich enthielt die Talkerde; sie wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure vermengt und geglüht und aus demselben die Talkerde berechnet.

Bei zwei auf oben angegebene Weise ausgeführten Analysen mit zwei verschiedenen Stücken der Schlacke ergaben sich folgende Zahlenverhältnisse. Bei einer dritten Analyse, bei welcher die Talkerde als phosphorsaure Ammoniaktalkerde und die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak bestimmt wurden, hatten sich jedoch die Zahlenverhältnisse nicht so genau herausgestellt.

	I.	II.	Mittel.	O.	
$\dddot{Si}$ =	42,0	44,0	43,0	22,33	7
$\dot{Ca}$ =	22,9	24,6	23,7	6,64	2
$\dot{Mg}$ =	12,8	10,9	11,8	4,55	1
Latus	77,7		78,5		

Transport		77,7		78,5		
$\ddot{A}l$	=	14,5	—	14,5	6,76	2
$\dot{F}e$	=	4,0	—	4,0	0,91	
$\dot{M}n$	=	1,2	—	1,2	0,26	
		96,2		98,2.		

Dieses Mineral ist demnach kieselsaure Kalk-Talk-Thonerde, es scheint die Bestandtheile in ziemlich bestimmten Verhältnissen zu enthalten. Ob sich gleich in der Torfasche fast stets eine ziemliche Menge phosphorsaurer Kalk findet und ich deshalb Phosphorsäure in der Schlacke vermuthete, so war doch nur eine Spur davon zu entdecken; wahrscheinlich wird der phosphorsaure Kalk durch die Mitwirkung der Kohle reducirt, so dass der Phosphor verbrennt.

Aus obigen Verhältnissen würde sich eine annähernde Formel ableiten lassen, nämlich:

$$2\dot{C}a_3\dddot{S}i_2 + \dot{M}g_3\dddot{S}i + 2\ddot{A}l\dddot{S}i,$$

wonach die Talkerde, wie in dem Olivin, als basische enthalten wäre; übrigens nähert sich die Zusammensetzung auch der des Augits, wenn man die neutrale kieselsaure Thonerde in basische verwandelt, woraus entstehen würde:

$2\dot{C}a_3\dddot{S}i_2 + \dot{M}g_3\dddot{S}i_2 + \ddot{A}l_2\dddot{S}$, also Augit $(Ca_3 S_2 + Mg_3 S_2)$ plus 1 Aeq. Ca Si und 1 Aeq. Al_2 Si.

Wahrscheinlich wird die Entstehung dieses Minerals bei der immer häufiger werdenden Anwendung des Torfes unter ähnlichen Verhältnissen auch an anderen Orten beobachtet werden können; in Bezug auf seine Krystallisation und seine eigenthümliche Zusammensetzung kann es als eine bestimmte Mineralspecies betrachtet werden. Ich möchte es deshalb wegen seiner Entstehungsweise mit dem Namen „*Fornacit*“ belegen.

Zusatz.

(Hr. Dr. Reinsch hat die Güte gehabt, der vorstehenden Abhandlung eine Probe der beschriebenen krystallisirten Schlacke beizulegen. Ich glaubte an derselben die Charaktere des Idokras (Vesuvian) zu erkennen, welchen bekanntlich Mitscherlich unter den in Kalköfen gebildeten Producten aufgefunden hat, und äusserte meine Bedenken gegen Hrn. Dr. Reinsch, worauf mir derselbe unterm 21. Dec. die nachfolgenden Be-

sultate weiterer Versuche über den sogenannten Fornacit mittheilte. E.)

Ihrem Rathe gemäss habe ich die Analyse der Schlacke nochmals mit möglichster Vorsicht wiederholt; eine Probe liess ich von meinem Bruder, Friedr. Reinsch, der gerade von Freiberg zurückgekehrt war, ausführen, und wir haben beide so übereinstimmende Resultate erhalten, dass mir über die Sicherheit derselben kein Zweifel übrig bleibt. Die Schlacke unterscheidet sich ganz bestimmt von dem Vesuvian in physischer wie in chemischer Hinsicht. Zwei gleich grosse Stückchen von Vesuvian und Fornacit verhalten sich verschieden vor dem Löthrohre, ersterer schmilzt sehr leicht an den Kanten zu einem grünlichen Glase, letzterer auch bei anhaltendem Blasen fast nicht, nur sehr dünne Splitter schmelzen nach und nach. Eine Probe von fein zerriebenem Vesuvian und eine zweite von fein zerriebenem Fornacit wurden in einer Schmiedeesse während einer halben Stunde in bedeckten Schmelztiegeln geglüht; nach dem Erkalten war der Vesuvian vollkommen geschmolzen, so dass er ein dichtes schwarzes Glas bildete, welches in dünnen Stückchen bei durchfallendem Lichte olivengrün erscheint. Der Fornacit war auf der Oberfläche nicht vollkommen geschmolzen und bildete eine blasige hellgrüne, bimssteinartige Masse, in welcher sich hie und da kleine sternförmige Krystallisationen gebildet hatten. Schon diese schwerere Schmelzbarkeit lässt auf einen grössern Kieselerdegehalt schliessen. Der Vesuvian wird ohne vorhergegangenes Schmelzen nur sehr langsam von Salzsäure zersetzt, der Fornacit aber unter starker Erwärmung binnen wenigen Augenblicken; dabei scheidet sich die Kieselerde mehr in Klumpen aus. Der geschmolzene Vesuvian wird erst nach längerer Einwirkung der Salzsäure zersetzt, dabei geht die ganze Flüssigkeit in eine steife Gallerte über. Der geschmolzene Fornacit verhält sich wie der ungeschmolzene. Zwei Proben von fein zerriebenem Fornacit gaben, nachdem das Pulver zum schwachen Glühen erhitzt worden war, genau 46 p.C. Kieselerde; ich hatte bei meinen ersten Versuchen nur 44 p.C. erhalten, was wahrscheinlich von unvollkommenem Erhitzen des Pulvers herrühren mochte. Nachdem die Kieselerde abgeschieden war (diese verhielt sich gegen Reagentien als

vollkommen rein), fällte ich mit Ammoniak die Metalloxyde und Thonerde, löste den Niederschlag in Kalilauge, bestimmte die Thonerde und Metalloxyde, fällte aus der Flüssigkeit die Kalkerde mittelst oxalsaurem Ammoniak und zuletzt die Talkerde mit phosphorsaurem Natron, welche sich nach einiger Zeit in kleinen Krystallen absetzte. Wir hatten beide erhalten:

		O.	
$\dddot{Si}$	= 46,0	23,89	= 8
$\dot{Ca}$	= 22,5	6,30	
$\dddot{Al}$	= 14,0	6,53	
$\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$	= 8,0	1,82	= 6
$\dot{Mg}$	= 7,5	2,98	
	98,0	17,63.	

Der Sauerstoffgehalt der Basen verhält sich demnach zu dem der Kieselerde wie 3:4, während das Verhältniss im Vesuvian 4:4 ist. Letzterer enthält übrigens auch keine Talkerde *). Aus der Analyse lässt sich die Formel ableiten:

$$2\dot{Ca}_3\dddot{Si}_2 + 2\dddot{Al}\dddot{Si} + 2\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Mn}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\dddot{Si} = 2(C_3 S_2, AlS, \begin{matrix}Fe\\ Mn\\ Mg\end{matrix}S).$$

Im Vergleich mit der vorigen Analyse ergiebt sich, dass Talkerde und Eisenoxydul unter sich der Quantität nach wechseln, während die Kalk- und Thonerde in bestimmten Verhältnissen zugegen sind. Endlich scheint auch eine kleine Menge Kali in dem Fornacit enthalten zu sein; als ich nämlich eine Unze feingeriebenes Mineral mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasser zu einem Brei angerührt hatte, waren nach Verfluss mehrerer Wochen vollkommene Octaëder von Alaun entstanden. Der Fornacit ist demnach eine bestimmte chemische Verbindung, entstehend durch die Schmelzung mancher Torfaschen. Um letztere Ansicht zu bestätigen, schmolz ich eine Quantität Torfasche in einem bedeckten Schmelztiegel bei starker Hitze; ich

*) Die Analysen verschiedener Vesuviane von Magnus, Varrentrapp, Karsten und Nordenskiöld gaben von 0,77 bis 10,00 p.C. Talkerde. Vgl. Rammelsberg, Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie. E.

erhielt eine schwarze blasige lavaähnliche Masse, welche an dem Stahle Funken gab; nur hie und da waren einige Sterne von Fornacit zu entdecken. Dieses rührte jedenfalls davon her, dass in der Torfasche noch etwas Kohle vorhanden war, wodurch die Metalle reducirt wurden; auch entwickelte die Masse bei Uebergiessung mit Säure Schwefelwasserstoffgas.

XIV.

Ueber galvano-plastische Nachbildung gestochener Kupferplatten.

Vom

Prof. J. FELSING, Kupferstecher in Darmstadt.

Unser an ausgezeichneten Erfindungen schon so reiches Jahrhundert hat durch Jacobi einen neuen Sieg der Wissenschaft errungen, der gewiss nicht unter die unbedeutenden gerechnet werden darf. Eine grosse Naturkraft hat er gezwungen, nach den Gesetzen der Wissenschaft den Willen des Menschen zu vollziehen, indem er den *Galvanismus* als bildende Kraft zur Herstellung von Kunstwerken der verschiedensten Art anwandte, welche als *Galvanoplastik* in den überraschendsten Leistungen bekannt wurden. Derjenige Zweig aber, wovon diese bildende Kraft vielleicht die reichhaltigsten Blüthen für die Cultur bringen wird, ist die auf die Herstellung und Vervielfältigung von *Typen* für den Abdruck angewandte *Galvanoplastik*. Abgesehen von allen übrigen zum Drucke angewandten Typen werde ich die Galvanoplastik hier nur in Bezug auf die *Chalkographie* betrachten.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Kupferstechkunst auf der Höhe ihrer Ausbildung die ausgezeichnetsten Werke der Malerei durch die Vervielfältigung des Druckes auf die vollkommenste Weise zur Kenntniss des Publicums bringt und dadurch gleichsam einen Ersatz allen denjenigen bietet, welchen nicht die Mittel zu Gebote stehen, sich in Besitz von Originalwerken der Kunst zu versetzen. Die Kupferstechkunst ist daher für die Bildung des Geschmackes und für die Kenntniss der Künste überhaupt von beinahe eben so grosser Wirkung als die Buchdruckerkunst für die Verbreitung der Wissenschaft.

Wie diese für das Wahre, so arbeitet jene für das Schöne, nur dass sie ausserdem noch den grossen Vorzug eigenthümlicher Kunstschöpfung enthält, während die Typographie nur die mechanische Vervielfältigung der Producte des Geistes ist.

Die Wirkung beider Arten der Vervielfältigung ist ein unabsehbares Feld der Cultur. Wenn in der ersten Zeit der Erfindung der Chalkographie schon eine geringe Menge von Abdrücken genügte, um das Bedürfniss der Kunstverständigen zu befriedigen, so ist im Laufe der Zeit das Resultat der Geschmacksbildung und die dadurch gewonnene Liebe für die Kunst so umfassend geworden, dass meistens die in Kupfer gestochenen Platten nicht mehr die Zahl der Abdrücke geben können, welche davon verlangt werden. Man griff deshalb zu dem dauerhafteren Materiale des Stahles, welcher sich in der Zahl der möglichen Abdrücke im Verhältniss zum Kupfer etwa wie 10 zu 1 stellt.

Damit war aber auch in vielen Beziehungen für die Kunst ein Rückschritt gethan, indem der Künstler jetzt mit ungleich grösseren Schwierigkeiten zu kämpfen hatte als bei der Arbeit auf Kupfer und oft erlahmen musste, bevor er, namentlich bei grösseren Arbeiten, das erwünschte Ziel erreichen konnte. Auch drückt unwillkührlich das Material dem Kunstwerke seine Eigenthümlichkeit ein, die bei dem Stahle nicht immer den Werth des Werkes erhöhen konnte. Die Geschichte der Chalkographie zeigt uns, dass ohne das Material des Kupfers die höchsten Werke dieser Kunst eben so wenig erschienen, als ohne den weichen Marmor die Plastik je den Höhepunct ihrer Ausbildung erreicht haben würde. Hätten auch härtere Materiale der Zerstörung länger getrotzt, so war doch die zarte Bildsamkeit dieser Stoffe allein günstig, um den Eindruck der künstlerischen Schöpferkraft aufzunehmen und um diesen Künsten ihre eigenthümlichen Schönheiten zu verleihen. Die Stechkunst konnte deshalb nur da ihre volle Schönheit erlangen, wo sie mit der durch das Kupfer gebotenen Freiheit arbeitete. Zu bedauern blieb nur, dass öfter die Schönheit der Abdrücke schon sehr abnehmen musste, bevor die verlangte Anzahl abgezogen sein konnte. Da erfand das 19. Jahrhundert die Galvanoplastik zur Hülfe der Kunst, wie das 15. die Buchdruckerkunst zum Heile der Wissenschaft.

Das von dem Künstler mit voller Freiheit auf Kupfer ge-

schaffene Bild wird nun nicht mehr durch den Druck von wenigen Hundert Abdrücken abgenutzt, sondern auf dem schönsten Puncte seiner Vollendung (nachdem von der Platte eine kleine Anzahl Abdrücke gemacht worden sind, um alle Rauhigkeiten und Härten etwas zu mildern und abzurunden) als Urtypus gebraucht, um so viele galvano-plastische Nachbildungen davon machen zu lassen, als nur immer nöthig sein mögen. Bei diesem Verfahren erhält man zuerst ein galvano-plastisches Basrelief aller in die Platte eingestochenen Linien, welches wieder als Patrize für den zweiten Niederschlag dient, der nun mit mikrometrischer Genauigkeit alle die feinsten Ritzchen enthält, welche sich in der ersten Platte befinden. Es ist unmöglich, auf künstlerischem Wege eine auch nur entfernt ähnliche Gleichheit zweier Gegenstände zu bilden, wie sie die Natur selbst hier schafft. Von diesen galvano-plastischen Matrizen, deren man eine ganz beliebige Zahl machen kann, indem man, ohne den Originaltypus im mindesten zu vernutzen, die Patrizen vermehrt, werden die Abzüge auf Papier gemacht, welche nun ohne bemerkbare Abnahme der Güte in's Unendliche fortgesetzt werden können.

Es wird für die Zukunft nicht mehr der Speculationsgeist sein, der die schönsten Meisterwerke der Kupferstechkunst durch die fleissige Hand eines unglücklichen Stahlarbeiters mechanisch nachstechen lässt, um in sclavischer Nachbildung das Original zu vervielfältigen, und der dadurch den Vortheil zieht, welcher dem schaffenden Künstler gehörte, sondern es ist die Wissenschaft, welche die Natur zwingt, mit der nur ihr allein möglichen Vollkommenheit der Bildung das geistige Product der Kunst in völlig gleichen Nachbildungen wiederzugeben, die das geistige Eigenthum des Künstlers selbst bleiben. Ein Verleger, welcher eine Platte in Auftrag stechen lässt und dieselbe allein besitzen will, wird auch dem Kupferstecher das Recht abkaufen müssen, galvano-plastische Nachbildungen davon zu nehmen, welche, mit der grössten Leichtigkeit in einigen Theilen modificirt, als ein neues Product des Geistes geltend gemacht werden könnten.

Von den mancherlei Versuchen der Galvanoplastik, welche schon gemacht worden sind, ist mir noch kein schöneres Resultat bekannt geworden als die Platte, welche Hr. Dr. Ru-

dolph Böttger in Frankfurt a. M. von einer von mir gestochenen Kupferplatte hergestellt hat. Dieselbe entspricht bei der vollkommensten Gleichheit mit der Originalplatte allen Anforderungen, welche rücksichtlich des Druckes an eine Kupferplatte gemacht werden können. Das galvanisch gewonnene Kupfer derselben hat metallischen Klang und seine Eigenschaften sind der Art, dass sie im Drucke eine gleiche Anzahl Abdrücke, wie die gewöhnlichen zum Stiche gebrauchten Kupferplatten, auszuhalten scheint. Sie eignet sich zugleich zu jeder beliebigen Behandlung des Stiches. Die Abdrücke dieser Platte sind jenen der ersten völlig gleich, indem verschiedene Abdrücke von einer und derselben Platte häufig mehr von einander abweichen, als der Unterschied zwischen den Abdrücken der ersten und der galvanischen Platte beträgt.

Es handelt sich jetzt darum, diese für die Kunst so erspriessliche Erfindung der Naturwissenschaften zunächst im Grossen anzuwenden und auszubeuten. Die Kupferstechkunst erhält durch sie wieder den Vorzug über alle Arten der Vervielfältigung, nicht allein in Bezug auf wahren Kunstwerth, sondern auch bezüglich der grössern Leichtigkeit im Handel. Kupferstiche von erstem Werthe werden in Zukunft nicht mehr einzig im Besitze reicher Sammler, sondern in den Händen aller Gebildeten sein. Die Frage, ob ein Kunstwerk nicht etwa an Werth verliere, indem es in den Händen Aller ist, beantwortet sich leicht durch die Hinweisung auf die stereotypirten Ausgaben unserer ersten Dichter, welche durch Cotta den Weg in die Hände und Herzen aller Deutschen gefunden haben. Eine solche Umwälzung geht jedoch nicht mit einem Schlage vor sich, sondern erfordert die Zeit, welche dazu nöthig ist, ein grösseres Publicum für die Kunst empfänglich zu machen, denn nur wo sie Freude erregen, werden Werke der Kunst gekauft; nur nach der Anzahl der geforderten Abdrücke kann sich der Preis eines Werkes herabsetzen, und nur bei einer ungewöhnlich grossen Anzahl von Abdrücken erscheint die Galvanoplastik von derjenigen Wirksamkeit, welche ihr für die Cultur wünschenswerth ist und welche sie im Laufe der Zeit auch gewiss erhalten wird.

Darmstadt, den 4. Oct. 1841.

Nachschrift von Dr. Rudolph Böttger.

Die mir vom Hrn. Prof. J. Felsing zum Copiren auf galvanischem Wege übergebene gravirte Kupferplatte maass 12½ Zoll (rheinl.) in der Länge und 9½ Zoll in der Breite. Sie wurde in einem, dem früherhin von mir beschriebenen ganz ähnlichen Apparate *), als negative Elektrode dienend, unmittelbar mit einer amalgamirten, in einem mit Thierblase umbundenen Glascylinder sich befindenden Zinkplatte durch schwache Kupferdrähte in leitende Verbindung gebracht, und so das Kupfer aus der Kupfervitriollösung gezwungen, sich direct auf die zuvor sorgfältig mit *Olivenöl* eingeriebene und wiederum abgeputzte Originalplatte abzulagern. Die Entfernung der Originalplatte von der Thierblase im Apparate betrug 4 Zoll (rheinl. Maass). Aller 24 Stunden wurde die amalgamirte, als positive Elektrode dienende Zinkplatte *gereinigt* oder nach Bedürfniss durch eine *neue ersetzt* und gleichzeitig die verdünnte Schwefelsäure (aus 10 Th. Wasser und 1 Th. englischer Schwefelsäure bestehend) erneuert, die gesättigte Kupfervitriollösung aber, selbst wenn durch andauernde Zersetzung derselben eine grosse Menge freier Schwefelsäure darin nachweisbar war, niemals weggeschüttet, sondern aller 2 Tage darin so viel gepulverter Kupfervitriol aufgelöst, als in der Siedehitze davon aufgenommen wurde, die Lösung sodann erkalten gelassen, durch Leinwand filtrirt und in den Apparat zurückgegossen. Nach Verlauf von 10 Tagen wurde die mit der Originalplatte scheinbar zusammengewachsene Copie aus dem Apparate hervorgezogen, abgetrocknet, in einen Schraubstock gespannt und die Ränder ringsherum bis zu einer Tiefe abgefeilt, wo die Grenzlinie zwischen dem Originale und der Copie sichtbar wurde. Hierauf klemmte ich mit Vorsicht die Schneide eines Taschenmessers auf einem einzigen Puncte zwischen beide Platten, steckte dann in die mit Sorgfalt erweiterte Ritze einen dünnen *Hornspatel* und bewirkte mit diesem dann nach und nach die vollkommene Trennung der Copie von der Originalplatte, ohne auch nur im mindesten die eine oder die andere zu lädiren. Das auf diese Weise gewon-

---

*) S. meine „*Beiträge zur Physik und Chemie,*“ 1841. 2. Heft. S. 86.

sene, eine gute halbe Linie dicke *haut-relief* wurde nun mit Aetzkalilösung gereinigt, hierauf mit Olivenöl gehörig eingerieben, dieses wiederum durch ganz weiches Fliesspapier und Mitanwendung einer Bürste vollständig entfernt und endlich auf gleiche Weise dem galvanischen Processe, wie vorhin angedeutet, ausgesetzt, um eine dem Originale ganz gleiche, *vertieft* gravirte Platte zu gewinnen. Nach Verlauf von 14 Tagen erhielt ich eine solche von der Dicke einer guten Linie, die sich ebenfalls ohne besondere Schwierigkeiten von ihrer kupfernen Unterlage abheben liess und die, wie aus vorstehendem Aufsatze des Hrn. Prof. Felsing hervorgeht, nach mehrfach vorgenommener Prüfung in jeder Hinsicht der Originalplatte vollkommen gleicht *).

XV.
Syringin.

Hr. F. Bernays hat in der *Syringa vulgaris* einen krystallisirbaren Stoff aufgefunden und demselben obigen Namen gegeben. Um das Syringin zu erhalten, wurde der Absud der Blätter und grünen Zweige mit Bleiessig ausgefällt, das überschüssige Bleisalz aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entfernt und dieselbe nach abermaligem Filtriren zur dicken Sirupsconsistenz abgedampft. Durch Vermischen mit

*) Hr. Dr. Böttger hat die Güte gehabt, mir bei Einsendung vorstehender, dem *Frankfurter Gewerbfreunde* 1841. N. 19 entnommener Notiz sowohl von der Felsing'schen Originalplatte als von der galvano-plastischen Copie einen Abdruck zukommen zu lassen, und mich dadurch in den Stand gesetzt, die vollkommene Uebereinstimmung beider zu bestätigen. Die Leser erinnern sich der Bd. 22. S. 339 mitgetheilten Arbeit der Herren Dr. Elsner und Knoblauch und der derselben beigelegten galvano-plastischen Copie einer gestochenen Platte. Keine der Schwierigkeiten, auf welche die letztgenannten Herren bei ihren Versuchen stiessen, ist Hrn. Dr. Böttger begegnet, und das von ihm erhaltene, höchst gelungene Resultat giebt den Beweis, dass die Galvanoplastik in der That bestimmt ist, der Kunst in viel ausgedehnterer Weise Dienste zu leisten, als man bis jetzt hoffen durfte. E.

Alkohol von 90 p. C. wurden aus dem Extracte noch gummige Theile und Kalksalze abgeschieden, und nach abermaligem Filtriren und Abdampfen zur Sirupsdicke war nach 24 Stunden das Ganze in einen Brei von feinen weissen glänzenden Nadeln verwandelt, die mit Wasser abgewaschen werden konnten. 3 Pfd. Rinde gaben 2 Drachmen Syringin.

Das Syringin bildet glänzende weisse Prismen von eigenthümlichem ekelhaftem, mehr süsslichem und kratzendem als bitterem Geschmacke. Es ist in Aether unlöslich, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Syringin eine prächtige violettblaue Auflösung. Es scheint stickstofffrei zu sein.

Buchner's Repert. der Pharm. II. Reihe. Bd. XXIV. 349.

XVI.

Neue Mineralien.

Piotin. Von Svanberg beschrieben. Kommt in verschiedenen Gruben im Kirchspiel Svärdsjö in Dalarne vor. Es findet sich dort als Saalbänder von 1 Zoll Mächtigkeit und ist im feuchten Zustande von Butterconsistenz, wird aber an der Luft härter. Es besteht aus:

Kieselsäure	50,891	Sauerstoff	26,447	
Talkerde	26,520		10,261	10,479
Kalkerde	0,777		0,218	
Thonerde	9,401		4,391	
Eisenoxyd	2,058		0,631	5,022
Wasser	11,065		9,830	
	100,712.			

Hiernach bekommt es die mineralogische Formel $2MS^3 + AS + 2aq$ und ist also dem von Klaproth analysirten Mineral aus Cornwall sehr verwandt, welches durch die Formel $MS^2 + AS + 2aq$ dargestellt wird.

Rosellan. Von Svanberg beschrieben. Kommt im Kalkbruche zu Åker in Södermannland in Gestalt kleiner rother Körner von der Härte zwischen Kalkspath und Gips vor, deren

spec. Gew. = 2,751. Es ist nicht krystallisirt angetroffen worden. Lässt sich aber in einer Richtung spalten und giebt spiegelnde Spaltungsflächen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Kieselerde	44,901	Sauerstoff	23,333	
Thonerde	34,506		16,116	16,327
Eisenoxyd	0,688		0,211	
Kali	6,628		1,124	
Natron	Spuren			
Kalkerde	3,592		0,859	4,848
Talkerde	2,448		0,947	
Manganoxydul	0,191		0,042	
Wasser	6,533		5,809	
	99,476,			

entsprechend der Formel:

$$[K S^3 + 5 A S + 3 aq] + 2 \left\{ \begin{matrix} Ca \\ Mn \\ Ka \end{matrix} \right. S^2 + 5 A S + aq.$$

Polyargit. Von Svanberg beschrieben. Kommt vor in schieferigen Stücken in dem Granit der verlassenen Eisengrube Kärrgrufva im Kirchspiel Tunaberg in Södermannland. Im Aeussern besitzt das Mineral Aehnlichkeit mit dem derben Amphodelit, allein seine Härte ist gleich der des Flussspathes, sein spec. Gew. = 2,75. Das Mineral lässt sich in einer Richtung spalten und ist in dieser glänzend. Farbe vom schwachen Rosenroth bis zum vollen Roth.

Die Analyse gab:

Kieselsäure	44,128	Sauerstoff	22,931	
Thonerde	35,115		16,401	16,696
Eisenoxyd	0,961		0,295	
Kali	6,734		1,142	3,253
Kalkerde	5,547		1,558	
Talkerde	1,428		0,553	
Manganoxydul	Spur			
Wasser	5,292		4,701,	

entsprechend der Formel: $3(r S^2 + 5 A S) + 4 aq$, oder wenn man die Verwandtschaft mit dem Rosellan andeuten will:

$[KS^2 + 5AS + 2aq] + 2[rS^2 + 5AS + aq]$.

Die beiden Mineralien stehen in dem Verhältnisse zu einander wie viele der sogenannten Zeolithe.

XVII.
Untersuchungen über das Esdragonöl.

Von
AUGUST LAURENT.

(Compt. rend. Mai 1841. p. 764.)

Das rohe Esdragonöl besteht fast ganz aus einem ohne Zersetzung flüchtigen Oele. Die Zusammensetzung desselben kann man unter der Formel:

$$C_{32}H_{40}O_3 = 4 \text{ Vol. Dampf}$$

darstellen.

Unterwirft man es der Einwirkung von heisser Salpetersäure, so entstehen folgende drei Säuren daraus.

Dragonsäure (acide draconique), krystallisirt in schönen farblosen Prismen und ist flüchtig ohne Zersetzung. Ihre Formel ist:

$$C_{32}H_{26}O_{10} + 2aq.$$

Die beiden At. Wasser können durch 2 At. Basis ersetzt werden. Diese Zusammensetzung zeigt, dass das Dragonöl 7 Aeq. Wasserstoff gegen 7 Aeq. Sauerstoff ausgetauscht hat.

Nitrodragonasinsäure (acide nitro-draconasique). Dieser Körper, der krystallisirt und theilweise ohne Zersetzung flüchtig ist, kann auch erhalten werden, wenn man die Dragonsäure mit Salpetersäure kocht. Ihre Formel ist:

$$C_{32}H_{24}N_2O_{14} + 2aq.$$

Sie stellt Dragonsäure dar, aus welcher 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Untersalpetersäure ausgetauscht ist.

Ihre 2 At. Wasser können durch 2 At. Basis ersetzt werden.

Nitrodragonesinsäure (acide nitro-dragonésique). Aehnlich der vorigen; einige ihrer Salze entzünden sich im verschlossenen Raume, wenn man sie erwärmt. Ihre Formel ist:

$$C_{32}H_{22}N_4O_{18} + 2aq.$$

Sie stellt eine Dragonsäure dar, aus welcher 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Untersalpetersäure ausgetreten sind.

Die beiden At. Wasser können durch 2 At. Basis ersetzt rden.

Diese drei Säuren ähneln einander im höchsten Grade; fast e ihre Salze sind gleich auflöslich, und nur mit Mühe kann ın sie von einander trennen.

Das Dragonöl liefert, wenn man es der Einwirkung des ılors aussetzt, eine ölige Masse, welche ich *Dragonylchlorür* *'hlorure draconylique)* nenne; ihre Zusammensetzung wird rch folgende Formel angegeben:

$$C_{32}H_{30}O_3Cl_{14}.$$

Sie zeigt, dass das Dragonöl 5 Aeq. Wasserstoff für 7 əq. Chlor hingegeben hat.

Ich habe in verschiedenen Berichten bewiesen, dass, enn eine Verbindung Wasserstoff für eine grössere Menge əquivalente von Chlor weggiebt, man derselben stets durch əstillation oder Alkalien eine Quantität Chlor oder Chlor und 'asserstoff entziehen kann, so dass das neue Product eben so əle Aequivalente enthält als der Körper, dem es seine Entəhung verdankt. Die Einwirkung, welche Kali auf das Draınylchlorür ausübt, bestätigt diese Ansicht; man erhält nämlich ılorkalium und ein neues Oel, welches ich *Chlorodragonyl* *:hloro-draconyle)* genannt habe und dessen Zusammensetzung əh so zeigt:

$$C_{32}H_{28}Cl_{12}O_3.$$

Es ist also ein Dragonöl, in welchem 6 Aeq. Wasserstoff ırch 6 Aeq. Chlor ersetzt worden sind.

Die Nitrodragonesinsäure ist isomorph mit der Dragonsäure; an muss also die Formeln der genannten Körper folgenderaassen ausdrücken:

(Ich wende hier die Aequivalente an und bezeichne die ntersalpetersäure mit X.)

Dragonöl	$C_{32}H_{20}O_3$,
Dragonylchlorür	$C_{32}(H_{15}Cl_5)O_3+Cl_2$,
Chlorodragonyl	$C_{32}(H_{14}Cl_6)O_3$,
Dragonsäure	$C_{32}(H_{13}O_7)O_3+2aq.$,
Nitrodragonasinsäure	$C_{32}(H_{12}XO_7)O_3+2aq.$,
Nitrodragonesinsäure	$C_{32}(H_{11}X_2O_7)O_3+2aq.$,
Silbersalze	$C_{32}(H,XO)_{20}O_3+2AgO.$

XVIII.

Verknisterndes Salz.

(Aus einem Schreiben des Hrn. Hess an Marchand.)

— — Ich habe bemerkt, dass, wenn man Eisenfeile in starker Salzsäure auflöst, sich dann zu einer gewissen Zeit Krystalle absetzen, welche, mit Wasser übergossen, sich unter starkem Knistern auflösen. Das Zerknistern ist von einer Gasentwickelung begleitet; das Gas ist brennbar; ob es reines Wasserstoffgas ist, oder CH_4, habe ich nicht untersucht. — —

XIX.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1841. No. 8.

Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze. Von A. Schrötter.

Thermochemische Untersuchungen. Von H. Hess.

Siebenzehnte Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität. Von Michael Faraday. (Uebersetzung.)

Vervollkommnung des Brunner'schen Aspirators. Von O. R. Abendroth.

Galvanische Dendriten. Von G. Preuss.

Ueber die Zusammensetzung des Humboldtits. Von C. Rammelsberg.

Ueber das natürl. kohlensaure Wismuthoxyd. Von Breithaupt.

Plakodin, ein neuer Kies. Von Demselben.

Archiv der Pharm. Von Brandes und Wackenroder. Nov. 1841.

Einige Bemerkungen über die Reduction des Eisenoxyds durch mehrere organische Säuren. Von Wackenroder.

Ann. der Physik u. Chemie. Von Poggend. 1841. No. 10.

Bemerkungen über die Volumentheorie und L. Gmelin's Atomzahlentheorie. Von H. Kopp.

Ueber die Wärmeentwickelung bei Verbindung von Säuren und Basen. Von Th. Andrews.

Ueber den Quellsäuregehalt verschiedener Substanzen. Von W. F. Fürsten zu Salm-Horstmar. (Quellsäure soll sich finden in destillirtem Wasser, Regenwasser und gebranntem Kaffee.)

Ueber den Hartit, eine neue Art Erdharz. Von Haidinger.

Ueb. die in d. Natur vorkommenden Arseneisen. Von Breithaupt.

Ueber einige neue schwedische Mineralien. Von Svanberg. (Uebers.)

Ueber die Zusammensetzung der Oberharzer Bleisteine. Von Bodemann.

Ann. der Pharm. Von Wöhler und Liebig. Jan. 1842.

Ueber die Zusammensetzung und das Verhalten der traubensauren Salze. Von R. Fresenius.

Vorläufige Notiz über einige neue organische Phosphorverbindungen. Von Zeise. (Uebersetzung.)

Ueber die Veränderung, welche das Terpentinöl oder eine damit isomerische Verbindung in den Torfmooren erlitten hat. Von Forchhammer. (Uebersetzung.)

Ueber die chemischen Bestandtheile des Byssus mytili, über verschiedene Producte von der Behandlung des Harns mit Salpetersäure und über die Bestandtheile der Reiskleie, Reisschalen und des Reissteines. Von Scharling. (Uebersetzung.)

Ueber die Zusammensetzung des Getreidefuselöles. Von Kolbe.

Ueber die Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen. Von H. Kopp.

Ueber die Einwirhung von Kalihydrat auf Hydrooenzamid bei höherer Temperatur. Von Rochleder.

Ueber die Zusammensetzung des Nicotins und einiger seiner Verbindungen. Von V. Ortigosa.

Ueber Bromkohlenstoff.

Zusammensetzung des Rackoczi zu Kissingen.

Zusammensetzung der Luft in Eiern. — Darstellung des Selens aus Selenblei. — Alkaligehalt der Kalksteine.

Literatur.

Populärer Abriss der wissenschaftlichen Bodenkunde, nebst einem Anhange, das ABC der Chemie enthaltend. Zur Belehrung und Un-

terhaltung für praktische Land- und Forstwirthe, welche einen wissenschaftlichen Unterricht entbehrten. Von K. E. Krutzsch, Prof. an der Acad. für Forst- u. Landwirthe zu Tharandt. Dresden u. Leipz. Arnold'sche Buchhandl. 1842. 8. 236 S.

Praktisches Handbuch zur Ausmittelung aller Verunreinigungen und Verfälschungen der in der (österreichischen) Landes-Pharmakopoe vom Jahre 1836 enthaltenen chemischen Heilmittel. Von Dr. J. F. Kržisch. Wien 1841. Gedr. bei Ueberreuter. 8. 266 S.

Die Reagentienlehre für die Pflanzenanalyse etc. Vom Hofrath Dr. A. J. du Mênil, königl. hannöv. Oberbergcommissar etc. 2. sehr verm. Aufl. Celle, Verlag von E. H. C. Schulze. 1841. 8. 187 S.

Dissertatio politico-medica, inauguralis, qua inquiritur: num publicae sanitati nocere possint venena metallica, quibus conserantur agri ad occidenda animalia nociva, quam — publico omnium examini submittit Bernardus Verver. Groningae, apud Wolters. 1841.

Handbuch der populären Chemie etc. Von Ehrmann. 2. Bd. Wien, Verlag von Singer u. Göring. 1842.

Versuch einer neuen Erklärungsweise der elektrischen Erscheinungen. Von Dr. H. Reinsch. Nürnberg, Verlag von Bauer und Raspe. 1841.

Ottav. Ferrario: Corso di chimica generale. Fasc. 21. (Schluss d. vierten Bandes. Mailand. 8. 4¼ L. Ende der Mineralchemie.)

Lassaigne: Dizionario pittoresco e cromatiscopico dei reagenti chimici. 1ª trad. ital. accresc. delle nuove manipolazioni chimiche di H. Viollette e di tutte le più recenti scoperte relative per G. B. Semberini. 3 Fasc. — Car. à 1¾ L. Mantua. 8.

Andr. Cozzi: Trattato elementare di chimica medico-farmaceutica per servire di farmacopoea, con brevi cenni di tossicologia e di reagenti, ed alcuni saggi di analisi chemica. T. 1. Firenze.

Ducoin-Girardin: Entretiens sur la chimie et ses applications les plus curieuses, suivis de notions de manipulation et d'analyse chimique. Tours. 26 Bg.

Sadebeck, Anfangsgründe der Chemie. Breslau. ⅔ Thlr.

XX.

Untersuchungen über die specifische Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper.

Von

V. REGNAULT.

Erste Abhandlung.

(Compt. rend. Avril 1840. p. 658.)

Der Verfasser vereinigt in folgender Uebersichtstafel die Zahlen, welche er für die spec. Wärme der einzelnen Körper gefunden hat. Diese theilt er in zwei Theile.

Die erste Abtheilung begreift diejenigen Substanzen, welche er vollkommen rein hat darstellen können, deren spec. Wärme als genau angegeben betrachtet werden darf. Die zweite Abtheilung enthält diejenigen Metalle, welche nicht anders als im Kohlentiegel reducirt werden konnten. Diese Metalle sind stets ein wenig kohlehaltig, und ihre spec. Wärme ist daher in der Angabe stets ein wenig zu hoch. Um aber zu zeigen, um wie viel diese spec. Wärmezahlen verringert werden müssen, um auf die Metalle im Zustande der Reinheit ihre Anwendung zu finden, so ist in dem zweiten Theile der Uebersicht auch die spec. Wärme des Eisens in verschiedenen Kohlungsstufen, als Stahl, Weisseisen (*fine-metal*) und weisses Roheisen, mitgetheilt, und ausserdem die von Nickel und Kobalt, im Kohlentiegel geschmolzen.

Die untersuchten einfachen Körper sind folgende: Eisen, Zink, Kupfer, Cadmium, Silber, Arsenik, Blei, Wismuth, Antimon, Zinn, Nickel, Kobalt, Platin, Palladium, Iridium, Gold, Schwefel, Selen, Tellur, Jod, Uran, Wolfram, Molybdän, Mangan, Phosphor, Kohle, Quecksilber, Gussstahl, Weisseisen, weisses Roheisen, gekohltes Nickel, gekohltes Kobalt.

Substanzen.	Specifische Wärme. Mittelwerthe nach Regnault.	Specifische Wärme. nach Dulong und Petit (oder Avogadro=A).	Atomgewicht nach Berzelius.	Atomgewicht von Regnault angenommen.	Product aus d. spec. Wärme in das Atomgewicht.
Gruppe I. — Vorläufige Bestimmungen.					
Messing	0,09391				
Glas	0,19768				
Wasser	1,0080				
Terpentinöl	0,42593				
Gruppe II. — Starre einfache Körper.					
Abtheilung *A*.					
Eisen	0,11379	0,1100	339,21	339,21	38,597
Zink	0,09555	0,0927	403,23	403,23	38,526
Kupfer	0,09515	0,0949	395,70	395,70	37,849
Cadmium	0,05669		696,77	696,77	39,502
Silber	0,05701	0,0557	1351,61	675,80	38,527
Arsen	0,08140	0,081 *A*	470,04	470,04	38,261
Blei	0,03140	0,0293	1294,50	1294,50	40,647

	1	2	3	4	5
Kobalt (dito dito)	0,10696	0,1495	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Platin, gewalzt	0,03243	0,0314	1233,50	1233,50	39,993
Platin, Schwamm	0,03293				
Palladium	0,05927		665,90	665,90	39,468
Gold	0,03244	0,0298	1243,01	1243,01	40,328
Schwefel	0,20259	0,1880	201,17	201,17	40,754
Selen	0,0837		494,58	494,58	41,403
Tellur	0,05155	0,0912	801,76	801,76	41,549
Jod	0,05412	0,089 A	789,75	789,75	42,703
Abtheilung B.					
Uran	0,06190		2711,36	677,84	41,960
Wolfram	0,03636		1183,00	1183,00	43,002
Molybdän	0,07218		598,52	598,52	43,163
Nickel, ungeschmolzen, kohlehaltig	0,11192			369,68	41,376
Nickel, geschmolzen, mehr kohlehaltig	0,11631			369,68	42,999
Kobalt, dito dito dito	0,11712			368,99	43,217
Stahl, Hausmann'scher	0,11848			339,21	40,172
Feineisen	0,12728			339,21	
Weissroheisen	0,12983			339,21	44,038
Kohle	0,24111	0,25 A	76,44	152,88	36,873
Phosphor, von 10—30°	0,1887	0,385 A	196,14	196,14	37,024
dito von 0—100°	0,25142				

Substanzen.	Specifische Wärme.		Atomgewicht		Product aus d. spec. Wärme in das Atomgewicht.
	Mittelwerthe nach Regnault.	nach Dulong und Petit.	nach Berzelius.	von Regnault angenommen.	
Abtheilung C.					
Iridium, unrein	0,3683		1233,50	1233,50	45,428
Mangan, sehr kohlehaltig	0,14411		345,89	345,89	49,848
Gruppe III. — Einfache flüssige Substanz.					
Quecksilber	0,03332	0,0330	1265,22	1265,82	42,149

Der Verfasser schliesst mit folgenden Ergebnissen:

Vergleicht man die von Dulong und Petit gefundenen Zah-
n mit denjenigen, welche ich für dieselben Körper erhalten
be, so sieht man, dass die meinigen im Allgemeinen höher
d. Die Unterschiede rühren wahrscheinlich von der ver-
hiedenen Art zu operiren her. Bei ihren Versuchen nach
r Vermischungsmethode erwärmten Dulong und Petit ihre
rper, indem sie dieselben unter siedendes Wasser tauchten;
nach brachten sie dieselben in das Wasser des Kühlgefäs-
s. Nun muss aber während dieser Bewegung durch die Luft
Folge der Verdampfung des Wassers, das die Oberfläche
s Körpers benetzt, ein sehr beträchtlicher Wärmeverlust ein-
ten. Die directe Bestätigung, welche ich meinem Verfahren
verschaffen Sorge trug, indem ich die specifische Wärme
s Wassers aufnahm, zeigt zur Genüge, dass meine Zahlen
r von sehr unbedeutenden Fehlern behaftet sein können.

Man bemerkt die grössten Unterschiede zwischen meinen
sultaten und denen von Dulong und Petit beim Kobalt und
llur. Die specifische Wärme des Kobalts ist dieselbe wie
e des Nickels, was eine der grössten Anomalien in dem Ge-
tze der Atome aufhebt. Die specifische Wärme des Tellurs
trägt kaum die Hälfte von der Zahl, welche jene beiden be-
hmten Physiker angaben. Ich stehe keinen Augenblick an,
se Unterschiede der Unsicherheit der Abkühlungsmethode zu-
schreiben, wie ich es weiter oben nachzuweisen ver-
cht habe.

Sehen wir jetzt noch, ob die Werthe, welche ich für die
ecifische Wärme der einfachen Körper erhalten habe, das
esetz von den Atomen bestätigen. Zu dem Ende ist noth-
endig, dass die Zahlen, welche die letzte Columne der Ue-
rsicht einnehmen und die Producte der specifischen Wärme-
hlen in die entsprechenden Atomgewichte bezeichnen, con-
nt bleiben. Nun aber sieht man, dass diese Zahlen von
3 bis 42 variiren, d. h. um viel bedeutendere Grössen von
nander abweichen, als aus den Beobachtungsfehlern jemals
rvorgehen konnten. Das Gesetz über die Atome bestätigt
ch also in ganz entschiedener Weise noch nicht. Aber wenn
an darauf Acht giebt, dass die Atomgewichte der einfachen
der Uebersicht enthaltenen Körper von 200 bis 1400 variiren,

während die Producte der Atomgewichte in die specifischen Wärme zwischen 38 und 42 bleiben, so wird man überzeugt sein, dass das von Dulong und Petit aufgestellte Gesetz, wenn nicht als absolut wahr, doch wenigstens als der Wahrheit sehr nahe kommend angenommen werden muss.

Diess Gesetz würde ohne Zweifel die Resultate der Erfahrung in einer ganz entschiedenen Weise darstellen, wenn man die specifische Wärme eines jeden Körpers bei einem bestimmten Puncte seiner thermometrischen Scala nehmen könnte, wenn man seine specifische Wärme von allen den fremden Einflüssen frei machen könnte, welche dieselbe bei der Beobachtung modificiren. Diese Ursachen können verschiedener Natur sein. Die Körper, welche erst einen Zustand der Weichheit erleiden, ehe sie vollkommen fliessen, enthalten wahrscheinlich schon vor dem Flüssigwerden einen Theil ihrer latenten Wärme beim Schmelzen, welche bei den Versuchen der specifischen Wärme hinzukommt.

Andererseits erhält man die specifische Wärme der Körper, so wie wir sie durch Versuche bestimmen, aus der Beobachtung der Wärmemenge, welche der Körper aufnehmen musste, um seine thermometrische Erhebung hervorzubringen (und genau genommen ist diess seine specifische Wärme), plus der Quantität Wärme, welche er noch aufnehmen musste, um seine Ausdehnung hervorzurufen. Diese letztere Wärmemenge, welche man wohl latente Ausdehnungswärme nennen könnte, kommt beim Versuche zu der specifischen Wärme hinzu. Diese Wärmemenge ist sehr gross bei den gasförmigen Körpern, viel geringer bei festen und flüssigen Körpern, aber in keinem Falle ist sie ganz zu vernachlässigen und sie muss nothwendig auf eine sehr bemerkliche Weise die beobachtete specifische Wärme variiren machen.

Alle diese Fehlerquellen werden noch complicirt durch die willkührliche Wahl des Anfangspunctes, von welchem ausgehend man für jeden Körper die thermometrischen Erhebungen rechnet, eine Wahl, die durch keine physische Eigenschaft, wie etwa durch den Schmelz- oder Siedepunct der Substanz bestimmt wird, sondern sich auch für Körper von sehr verschiedener Natur ganz gleich bleibt.

Die blosse Erhöhung der specifischen Wärme mit

Temperatur würde genügen, um die Nothwendigkeit darzuthun, dass für jede Substanz ein Ausgangspunct gewählt werde, der zu ihren specifischen Eigenschaften in einer gewissen Beziehung stehe, denn es ist kein Grund vorhanden, dass diese Zunahme, die gewiss einem bestimmten Gesetze unterworfen ist, dieses Gesetz auch herausstelle, wenn man sie für einen jeden Körper dergestalt abschätzt, dass man von einem numerischen Werthe ausgeht, der gewiss nicht für alle dieselbe Stellung auf derjenigen Curve einnimmt, welche dieses Gesetz als Function der Temperatur ausdrückt.

Endlich habe ich mich überzeugt, dass die specifische Wärme einer und derselben Substanz auf eine merkliche Weise variiren kann, wenn die Dichtigkeit des Körpers eine Veränderung in demselben Grade erleidet. So erleidet zum Beispiel das Kupfer, dessen Dichtigkeit durch Hämmern merklich zunimmt, eine sehr entschiedene Verminderung der specifischen Wärme. Diese erhält in dem geschmolzenen Metall ihren ursprünglichen Werth wieder.

Ich habe eine Reihe ganz ähnlicher Versuche über diejenigen Körper begonnen, welche bei gleicher Temperatur merklich verschiedene Dichtigkeiten zeigen können, wie z. B. gehärtetes und gut wieder durchgeschmolzenes Glas. Diese Versuche werden natürlich ihren Platz in dem Capitel finden, wo ich mir vornehme, von den dimorphen Körpern zu handeln. Man weiss, dass bei den letzteren die Dichtigkeit oft auf eine sehr bemerkliche Weise variirt. Das Wenige, welches ich eben über die Veränderung sagte, welche die specifische Wärme eines Metalles durch Hämmern erleiden kann, reicht hin, um darzuthun, dass man die Versuche mit solchen Stoffen anstellen muss, in welchen die Molecüle ihre natürliche Lage vollständig eingenommen haben, wie z. B. in solchen, die nach dem Schmelzen allmählig abgekühlt worden sind. Diese Bedingungen aber können in der Praxis nicht immer erfüllt werden.

Aus dem Vorhergehenden begreift man, dass die Aufgabe, das Gesetz zu suchen, welches die specifische Wärme (y) der Körper mit den Atomgewichten (x) verbindet, darin besteht, die Gestalt einer Function $F(x, y, w, v$ — *etc.*) zu bestimmen, welche zu gleicher Zeit andre Veränderliche enthält, wenn

man nur *eine* Reihe von numerischen Werthen der y und die entsprechenden Werthe der x kennt. Die Gestalt der Function würde sich ganz absolut herausstellen, wenn durch eine Veränderung des x die beiden w und v nicht zugleich mit y variirten; da aber diese gleichzeitige Aenderung stets stattfindet und man bis jetzt kein Mittel hat, ihren Einfluss zu schätzen (der bei der specifischen Wärme der festen und flüssigen Körper glücklicher Weise ziemlich schwach ist), so wird die Gestalt der Function zwischen den numerischen Werthen von x und y nur annäherungsweise hervortreten. Das ist wahrscheinlich der rechte Grund, welcher das von Dulong und Petit aufgestellte Gesetz verhindert, mit Strenge aus den durch Versuche gewonnenen Zahlen hervorzugehen.

Ich habe in dieser Arbeit nicht immer die Atomgewichte so genommen, wie sie von Herrn Berzelius bestimmt sind. So sieht man, wenn ich mich für den Augenblick blos an die erste Abtheilung der Uebersicht halte, die allein im Stande ist, das Gesetz über die specifische Wärme der Atome darzustellen, dass das Atomgewicht des Silbers die Hälfte von demjenigen ist, welches Berzelius angiebt, und dass das des Wismuths 1330 anstatt 887 ist.

Das von Berzelius für das Silber angenommene Atomgewicht 1351 setzt voraus, dass das Silberoxyd ein RO ist und dem Bleioxyd wie dem schwarzen Kupferoxyd entspricht. Nun aber wissen die Mineralogen nach den schönen Beobachtungen der HHrn. Gustav und Heinrich Rose jetzt sehr gut, dass das Schwefelsilber als isomorph mit dem ersten Schwefelkupfer Cu_2S betrachtet werden muss und dasselbe in allen Verhältnissen ersetzen kann, sowohl in den Fahlerzen als in dem Bournonit. Das Silberoxyd würde diesem nach dem Kupferoxydul und dem Quecksilberoxydul entsprechen, und das allgemein angenommene Atomgewicht des Silbers müsste durch 2 dividirt werden.

Berzelius hat mit den andern Chemikern seit langer Zeit die Zahl 1330 als das Atomgewicht des Wismuths angenommen. Diess gab dem ersten Oxyde dieses Metalles die Formel Bi_2O_3 und setzte es dem Antimonoxyd an die Seite. Aber seit das höhere Wismuthoxyd durch Stromeyer entdeckt worden ist, hat er für nothwendig gehalten, das bisher angenom-

neue Atomgewicht zu ändern und statt seiner die Zahl 887 einzuführen, weil die von diesem Chemiker mit dem Wismuthsuperoxyd angestellte Analyse kein einfaches Verhältniss mit dem alten Atomgewicht lieferte, während man mit dem neuen die Reihe Bi O und Bi $O_1 \frac{1}{2}$ erhielt.

Das Wismuthoxyd würde demnach dem Bleioxyde entsprechen. Aber diese Annahme verstösst gegen alle Analogien. Das Schwefelwismuth ist weit entfernt, mit dem Schwefelblei isomorph zu sein. Es zeigt vielmehr nach Herrn Philips eine Krystallform, die der des Schwefelantimons ähnlich ist.

Die neueren Versuche des Herrn Jacquelain über einige Wismuthverbindungen machen die Identität der Zusammensetzung des braunen Stromeyer'schen Oxyds und der antimonigen Säure sehr wahrscheinlich, eben so den Isomorphismus des Chlorwismuths mit dem ersten Chlorantimon. Ich glaube nicht, dass nach allem diesen noch ein Zweifel über die Nothwendigkeit, zu dem alten Atomgewicht des Wismuths zurückzukehren, obwalten könne.

Wäre das Gesetz über die specifische Wärme der einfachen Atome zur Genüge festgestellt, so würde es einen entscheidenden Wink zur Bestimmung des Atomgewichtes derjenigen einfachen Stoffe geben, deren chemische Charaktere nicht stark genug ausgeprägt oder nicht genügend bekannt sind, um die Wahl der Chemiker zwischen verschiedenen gleich wahrscheinlichen Zahlen auf die eine richtige zu leiten. Wenden wir dieses Gesetz auf diejenigen Stoffe an, welche im zweiten Theile der Uebersicht enthalten sind, so finden wir zwei einfache Körper, für welche man die jetzt angenommenen Atomgewichte abändern musste, das Uran und den Kohlenstoff.

Das bisher angenommene Atomgewicht des Urans ist 2711. Dieses Atomgewicht ist ungewöhnlich gross. Es ist zweimal grösser als die höchsten Atomgewichte der einfachen Stoffe. Nach der specifischen Wärme dieses Metalles muss man sein Atomgewicht auf 677,84, d. h. auf ein Viertel reduciren. Das Uranoxyd, welches bis jetzt als das erste ist betrachtet worden, wird U_4O. Unglücklicherweise sind uns die Verbindungen des Urans so unvollkommen bekannt, dass man nicht im Stande ist, hier chemische Betrachtungen in Anwendung zu bringen, um das Atomgewicht dieses Körpers zu bestimmen.

Ich habe einige Versuche angestellt, um diese Lücke auszufüllen.

Das von Berzelius angenommene Atomgewicht des Kohlenstoffes müsste verdoppelt werden, was für die Verbindungen dieses Körpers mit Sauerstoff folgende Formeln liefern würde:

Kohlenoxydgas $= CO_2$
Oxalsäure $= CO_3$
Kohlensäure $= CO_4$.

Dadurch werden die neutralen Carbonate zu basischen und die Bicarbonate zu neutralen. Ich will hier nicht alle die chemischen Betrachtungen entwickeln, auf welche man sich stützen könnte, um dieses Atomgewicht der Kohle geltend zu machen; ich spare sie für eine künftige Arbeit auf, in welcher ich die specifische Wärme der organischen Verbindungen untersuchen will. Ich will mich darauf beschränken, zu bemerken, dass dieses neue Atomgewicht eine Thatsache erklärt, welche alle Chemiker beobachtet haben und welche darin besteht, dass in allen organischen Substanzen, über deren Zusammensetzung und Aequivalent keine Ungewissheit mehr obwaltet, man die Zahl der Kohlenstoffatome mit 2 dividiren kann. Ich kenne keine Ausnahme von dieser allgemeinen Regel, wenn ich mich auf organische Körper von etwas einfacher Zusammensetzung beschränke, als die Gallussäure, Brenzcitronensäure und Brenzweinsäure. Nun aber hat Liebig neuerdings gezeigt, dass diese Säuren als zweibasische müssen betrachtet und daher das bis jetzt angenommene Atomgewicht verdoppelt werden, was auch hier die Zahl der Kohlenstoffatome durch 2 theilbar macht. —

Die specifische Wärme des Bors und Siliciums wären sehr schätzbare Angaben zur Bestimmung des Atomgewichtes dieser Körper, welches bis jetzt nur durch sehr vage Betrachtungen und sehr weit ausholende Analogien bestimmt werden konnte. Ich habe mir bis jetzt nur eine sehr unbedeutende Menge dieser Stoffe verschaffen können. Dessenungeachtet habe ich einige Versuche angestellt, um mittelst der Abkühlungsmethode ihre Wärmecapacität zu bestimmen. Ich hoffe, dieselben bald zugleich mit der specifischen Wärme einiger Metalle angeben zu können, welche ich gleichfalls in kleinen Quantitäten darzustellen so glücklich war; ich meine Chrom, Titan und Rhodium.

Eben so will ich der Academie anzeigen, dass ich die specifische Wärme von einer grossen Anzahl zusammengesetzter Körper bestimmt habe. Meine Versuche erstrecken sich schon auf ein Hundert dieser Körper, aber ich halte sie noch nicht für vollständig genug, um sie jetzt schon vorzulegen.

Zweite Abhandlung.

(Compt. rend. XII. p. 56.)

Ueber die specifische Wärme der festen und flüssigen zusammengesetzten Körper.

— — Die Frage über die specifische Wärme der zusammengesetzten Körper kann unter zwei Gesichtspuncten betrachtet werden; man kann die Fragen aufwerfen:

1) Herrscht bei jeder Classe der chemischen Verbindungen ein ähnliches Verhältniss, wie es durch Dulong und Petit bei den einfachen Körpern entdeckt worden ist? Dieser Gesichtspunct ist von Neumann aufgefasst worden.

2) Findet ein einfacher Zusammenhang zwischen der specifischen Wärme der zusammengesetzten Körper und der, der sie bildenden Elemente statt? Diese zweite Frage umfasst nothwendiger Weise die erste; sie ist von Avogadro behandelt worden.

In dieser Abhandlung werde ich mich nur mit der Untersuchung der Verhältnisse beschäftigen, welche bei jeder Classe der chemischen Verbindungen auftreten können, und werde für den Augenblick die zweite Frage ganz ausser Spiel lassen. Wenn man die Resultate, welche bei den festen und flüssigen zusammengesetzten Körpern erhalten worden sind und welche in gegenwärtiger Arbeit abgehandelt werden, untersucht, so wird man sich leicht überzeugen, dass diese Körper keine vollkommene Sicherheit gewähren bei der Untersuchung der Beziehungen der specifischen Wärme der zusammengesetzten Körper zu der, der sie zusammensetzenden Elemente. Diese letztere Frage werde ich wieder aufnehmen, wenn ich die Untersuchung über die specifische Wärme der Gasarten werde vollendet haben

Ich werde die Körper, welche ich untersucht habe, in fünf Classen theilen:

Die erste umfasst die Metalllegirungen,
die zweite die Oxyde,
die dritte die Sulfüre,
die vierte die Chlorüre, Bromüre und Jodüre,
die fünfte die Salze der Oxyde mit den Sauerstoffsäuren.

Tabelle über die specifische Wärme der zusammengesetzten Körper.

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atomgew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berechn. specif. Wärme.
I. Abtheilung. Metalllegirungen.					
Reihe A.					
1 At. Blei, 1 At. Zinn	0,04058				
	0,04087	0,04073	1014,9	41,34	0,04039
1 At. Blei, 2 At. Zinn	0,04526				
	0,04487	0,04506	921,7	41,53	0,04461
1 At. Blei, 1 At. Antim.	0,03877				
	0,03882	0,03880	1050,5	40,76	0,03883
1 At. Wism., 1 At. Zinn	0,04024				
	0,03977	0,04000	1032,8	41,31	0,03987
1 At. Wism., 2 At. Zinn, 1 At. Antim.	0,04674				
	0,04567	0,04621	901,8	41,67	0,04564
1 At. Wism., 2 At. Zinn, 1 At. Antim., 2 At. Zink	0,05701				
	0,05612	0,05657	735,6	41,61	0,05479
Reihe B.					
1 At. Blei, 2 At. Zinn, 1 At. Wismuth	0,04512				
	0,04439	0,04476	1023,9	45,83	0,04012
1 At. Blei, 2 At. Zinn, 2 At. Wismuth	0,06077				
	0,06087	0,06082	1085,2	66,00	0,03785
1 At. Qecks., 1 At. Zinn	0,07235				
	0,07353	0,07294	1000,5	72,97	0,04172

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atomgew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berechn. specif. Wärme.
1 At. Quecksilber 2 At. Zinn	0,06591	0,06591	912,1	60,12	0,04563
1 At. Quecksilber, 1 At. Blei	0,03824				
	0,03829	0,03827	1280,1	48,99	0,03234

Zweite Abtheilung. Oxyde.

A. Oxyde RO.

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atomgew.	Product
Bleioxyd, gepulvert	0,05117			
	0,05119	0,05118	1394,5	71,34
geschmolzen	0,05096			
	0,05074			
	0,05097	0,05089	1394,5	70,94
Quecksilberoxyd	0,05149			
	0,05210	0,05179	1365,8	70,74
Manganoxydul	0,15635			
	0,15768	0,15701	445,9	70,01
Kupferoxyd	0,14201	0,14201	495,7	70,39
Nickeloxyd	0,16278			
	0,16190	0,16234	469,6	76,21
			Mittel	71,90
Magnesia	0,24394	0,24394	258,4	63,03
Zinkoxyd	0,12378			
	0,12657			
	0,12301			
	0,12582	0,12480	503,2	62,77

B. Oxyde R_2O_3.

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atomgew.	Product
Eisenoxyd (natürl.)	0,16658			
	0,16754			
	0,16672	0,16695	978,4	163,35
Colcothar (schwach geglüht)	0,17569	0,17569	978,4	171,90
— nochm. gegl.	0,17167	0,17167	978,4	168,00
— stark geglüht	0,16921			
— nochm. —	0,16707	0,16814	978,4	164,44
Arsenige Säure*)	0,13072			
	0,12624			
	0,12663			
	0,12696	0,12786	1240,1	158,56

*) Glasige oder porcellanartige? D.

Name der Substanz.	Spezifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atom-gew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berechn. specif. Wärme
Chromoxyd	0,18033				
	0,17809				
	0,17990	0,17960	1003,6	180,01	
Wismuthoxyd	0,06163				
	0,06065				
	0,06012	0,06053	2960,7	179,22	
Antimonoxyd	0,09111				
	0,08923				
	0,08932	0,09009	1912,9	172,34	
			Mittel	169,73	
Thonerde (Korund)	0,19762	0,19762	642,4	126,87	
— Sapphir	0,21732	0,21732	642,4	139,61	

C. Oxyde RO_2.

Name der Substanz.	Spezifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atom-gew.	Product	
Zinnsäure	0,09382				
	0,09328				
	0,09268	0,09326	935,3	87,23	
Titansäure (künstl.)	0,17227				
	0,17101	0,17164	503,7	86,45	
Titansäure (Rutil)	0,17028				
	0,17036	0,17032	503,7	85,79	
			Mittel	86,49	
Antimonige Säure	0,09579				
	0,09431				
	0,09596	0,09535	1006,5	95,92	

D. Oxyde RO_3.

Name der Substanz.	Spezifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atom-gew.	Product	
Wolframsäure	0,07963				
	0,08003	0,07983	1483,2	118,38	
Molybdänsäure	0,13705				
	0,12775	0,13240	898,5	118,96	
Kieselsäure	0,19196				
	0,19045				
	0,19163	0,19132	577,5	110,48	
Borsäure	0,23872				
	0,23615	0,23743	436,0	103,52	

E. Zusammengesetzte Oxyde.

Name der Substanz.	Spezifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atom-gew.	Product	
Eisenoxyduloxyd	0,16686				
	0,16872	0,16780	1417,6	237,87	

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel	Angen. Atom-gew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berechn. specif. Wärme.
Dritte Abtheilung. Sulfüre.					
A. Sulfüre RS.					
Einfach Schwefeleis.	0,13532				
	0,13674				
	0,13570				
	0,13504	0,13570	540,4	73,33	
Schwefelnickel	0,12804				
	0,12820				
	0,12814	0,12813	570,8	73,15	
Schwefelkobalt	0,12581				
	0,12443	0,12512	570,0	71,34	
Schwefelzink	0,12305				
	0,12300	0,12303	604,4	74,35	
Schwefelblei	0,05086				
	0,05107				
	0,05065	0,05086	1495,6	76,00	
Schwefelquecksilber	0,05137				
	0,05149				
	0,05067				
	0,05116	0,05117	1467,0	75,06	
Einf. Schwefelzinn	0,08408				
	0,08322	0,08365	936,5	78,34	
			Mittel	74,51	
B. Sulfüre R_2S_3.					
Schwefelantimon	0,08462				
	0,08344	0,08403	2216,4	186,21	
Schwefelwismuth	0,06038				
	0,05965	0,06002	3264,2	195,90	
			Mittel	191,06	
C. Sulfüre RS_2.					
Zweifach Schwefeleisen (Schwefelkies)	0,12927				
	0,13079				
	0,12969				
	0,13061	0,13009	741,6	96,45	
Zweif. Schwefelzinn	0,11788				
	0,12076	0,11932	1137,7	135,66	

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atom-gew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berec spec Wär
Schwefelmolybdän	0,12337				
	0,12172				
	0,12493	0,12334	1001,0	123,46	
			Mittel	129,56	
D. Sulfüre R_2 S.					
Schwefelkupfer	0,12165				
	0,12121				
	0,12068	0,12118	992,0	120,21	
Schwefelsilber	0,07467				
	0,07411				
	0,07533				
	0,07419	0,07460	1553	115,86	
E. Zusammengesetzte Sulfüre.					
Magnetkies	0,16095				
	0,15948	0,16023	?		
Vierte Abtheilung. Chlorüre, Bromüre, Jodüre, Fluor					
A. Chlorüre R_2 Cl_2.					
Chlornatrium	0,21362				
	0,21440	0,21401	733,5	156,97	
Chlorkalium	0,17448				
	0,17142	0,17295	932,5	161,19	
Quecksilberchlorür	0,05213				
	0,05196	0,05205	2974,2	154,80	
Kupferchlorür	0,13929				
	0,13725	0,13827	1234,0	156,83	
Silberchlorür	0,09157				
	0,09086	0,09109	1794,2	163,42	
			Mittel	158,64	
B. Chlorüre R Cl_2.					
Chlorbaryum	0,08891				
	0,09023	0,08957	1299,5	116,44	
Chlorstrontium	0,11972				
	0,12008	0,11990	989,9	118,70	
Chlorcalcium	0,16453				
	0,16385	0,16420	698,6	114,72	
Chlormagnesium	0,19460	0,19460	601,0	118,54	
Chlorblei	0,06623				
	0,06643				
	0,06656	0,06641	1737,1	115,35	

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atom-gew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berechn. specif. Wärme.
Quecksilberchlorid	0,06957				
	0,06821	0,06889	1708,4	117,68	
Zinkchlorid	0,13618	0,13618	845,8	115,21	
Chlorzinn	0,10192				
	0,10132	0,10161	1177,9	119,59	
			Mittel	117,03	
Chlormangan	0,14335				
	0,14175	0,14255	788,5	112,51	
C. Flüchtige Chloride RCl_4.					
Zinnchlorid	0,14705				
	0,14813	0,14759	1620,5	239,18	
Titanchlorid	0,18675				
	0,19028				
	0,18732	0,19145	1188,9	227,63	
			Mittel	233,40	
D. Flüchtige Chloride R_2Cl_6.					
Arsenikchlorür	0,17478				
	0,17603				
	0,17730	0,17604	2267,8	399,26	
Phosphorchlorür	0,21114				
	0,20730	0,20922	1720,1	359,86	
			Mittel	379,51	
A′. Bromüre R_2Br_2.					
Bromkalium	0,11347				
	0,11297	0,11322	1468,2	166,21	
Bromsilber	0,07278				
	0,07422				
	0,07473	0,07391	2330,0	173,31	
			Mittel	169,76	
Bromnatrium	0,13872				
	0,13812	0,13842	1269,2	175,65	
B′. Bromüre RBr_2.					
Bromblei	0,05393				
	0,05357				
	0,05243				
	0,05313	0,05326	2272,8	121,00	

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atomgew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berec[hnete] spe[c.] Wär[me]
	A''. Jodüre $R_2 J_2$.				
Jodkalium	0,08199				
	0,08114				
	0,08203				
	0,08248	0,08191	2068,2	169,38	
Jodnatrium	0,08701				
	0,08667	0,08684	1869,2	162,30	
Quecksilberjodür	0,03967				
	0,03930	0,03949	4109,3	162,34	
Silberjodür	0,06147				
	0,06158				
	0,06173	0,06159	2929,9	180,45	
Kupferjodür	0,06580				
	0,07159	0,06869	2369,7	162,81	
			Mittel	167,45	
	B''. Jodüre $R J_2$.				
Bleijodür	0,04269				
	0,04074				
	0,04258	0,04267	2872,8	122,54	
Quecksilberjodid	0,04115				
	0,04176				
	0,04301	0,4197	2844,1	119,36	
			Mittel	120,95	
	B'''. Fluorüre $R Fl_2$.				
Fluorcalcium	0,21458				
	0,21456				
	0,21562				
geglüht	0,21686	0,21492	489,8	105,31	

Fünfte Abtheilung. Salze.

A. Salpetersaure Salze $N_2O_5 + R_2O$.

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atomgew.	Product	Berec[hnete] spe[c.] Wär[me]
Salpetersaures Kali	0,23746				
	0,24004	0,23875	1266,9	302,49	
— Natron	0,27856				
	0,27786	0,27821	1067,9	297,13	
— Silberoxyd	0,14352	0,14352	2128,6	305,55	
			Mittel	301,72	

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atomgew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berechn. specif. Wärme.
Salpetersaure Salze $N_2O_5 + RO$.					
Salpeters. Baryterde	0,15212				
	0,15244	0,15228	1633,9	248,83	
B. Chlorsaure Salze $Cl_2O_5 + R_2O$.					
Chlorsaures Kali	0,20990				
	0,20922	0,20956	1532,4	321,04	
C. Phosphorsaure Salze $P_2O_5 + 2R_2O$ (Pyrophosphate).					
Phosphorsaures Kali	0,19179				
	0,19025	0,19102	2072,1	395,79	
— Natron	0,22868				
	0,22798	0,22833	1674,1	382,22	
			Mittel	389,01	
Phosphorsaures Salz $P_2O_5 + R_2O$.					
Phosphors. Bleioxyd	0,08150				
	0,08265	0,08208	3681,3	302,14	
Metaphosphorsaures Salz $P_2O_5 + RO$.					
Metaphosphors. Kalkerde	0,19822				
	0,20025	0,19923	1248,3	248,64	
Phosphorsaures Salz $P_2O_5 + 3RO$.					
Phosphors. Bleioxyd	0,07951				
	0,08013	0,07982	4985,8	397,96	
D. Arseniksaure Salze $As_2O_5 + R_2O$.					
Arseniksaures Kali	0,15696				
	0,15357				
	0,15840	0,15631			
Arseniksaures Bleioxyd $As_2O_5 + 3PbO$.					
Arseniks. Bleioxyd	0,07231				
	0,07329	0,07280	5623,5	409,37	
E. Schwefelsaure Salze $SO_3 + R_2O$.					
Schwefelsaur. Kali	0,19034				
	0,18987	0,19010	1091,1	207,40	
Schwefels. Natron	0,23143				
	0,23087	0,23115	892,1	206,21	
			Mittel	206,80	
Schwefelsaure Salze $SO_3 + RO$.					
Schwefels. Baryterde	0,11293				
	0,11276	0,11285	1458,1	164,54	

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atom-gew.	Product d. spec. W rme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berec spec Wär
Schwef. Strontianerde	0,14331				
	0,14227	0,14279	1148,5	164,01	
Schwefels. Bleioxyd	0,08734				
	0,08711	0,08723	1895,7	165,39	
Schwefels. Kalkerde	0,19656	0,19656	857,2	168,49	
Schwefels. Magnesia	0,22159	0,22159	759,5	168,30	
			Mittel	166,15	
F. Chromsaure Salze.					
Chromsaures Kali	0,18493				
	0,18517	0,18505	1241,7	229,83	
Saures chroms. Kali	0,18899				
	0,18975	0,18937	1893,5	358,67	
G. Borsaure Salze $B_2 O_6 + R_2O$.					
Borsaures Kali	0,21932				
	0,22018	0,21975	1461,9	321,27	
Borsaures Natron	0,23758				
	0,23888	0,23823	1262,9	300,88	
			Mittel	311,07	
Borsaures Salz $B_2 O_6 + RO$.					
Borsaur. Bleioxyd	0,11441				
	0,11377	0,11409	2266,5	258,60	
Borsaure Salze $B_2 O_6 + 2R_2O$.					
Borsaures Kali	0,20551				
	0,20405	0,20478	1025,9	219,52	
Borsaures Natron	0,25683				
	0,25734	0,25709	826,9	212,60	
			Mittel	216,06	
Borsaure Salze $B_2 O_6 + 2RO$.					
Borsaures Bleioxyd	0,09004				
	0,09088	0,09046	1830,5	165,54	
H. Wolframsaure Salze.					
Wolfram *)	0,09738				
	0,09823	0,09780		187,97	
I. Kieselsaure Salze.					
Zirkon	0,14561				
	0,14555				

*) Nach der Untersuchung des Grafen Schaffgotsch enthält Wolfram nicht Wolframsäure sondern Wolframoxyd. Pogg. A LII. S. 460. D. Red.

Name der Sucstanz.	Specifische Wärme.	Mittel	Angen. Atomgew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berechn. specif. Wärme.
K. Kohlensaure Salze $CO_2 + R_2O$.					
Kohlensaures Kali	0,21563				
	0,21683	0,21623	865,0	187,04	
Kohlensaur. Natron	0,27261				
	0,27289	0,27275	666,0	181,65	
			Mittel	184,35	
Kohlensaure Salze $CO_2 + RO$.					
Kohlens. Kalkerde a. Isländ. Kalkspath	0,20737				
	0,21078				
	0,20750				
	0,20865				
	0,20942				
b.	0,20829				
	0,20793	0,20858	631,0	131,61	
Arragonit	0,20934				
	0,21020				
	0,20806				
	0,20769				
	0,20720	0,20850	631,0	131,56	
Weisser Marmor	0,21656				
	0,21465				
	0,21571				
	0,21710				
	0,21522	0,21585	631,0	136,20	
Grauer Marmor	0,21016				
	0,20963	0,20989	631,0	132,45	
Weisse Kreide	0,21401				
	0,21569	0,21485	631,0	135,57	
Kohlens. Baryterde	0,11008				
	0,11068	0,11038	1231,9	135,99	
Kohlens. Strontianerde	0,14539				
	0,14428	0,14483	922,3	133,58	
Kohlens. Eisenoxyd	0,19386				
	0,19303	0,19345	714,2	138,16	
			Mittel	134,40	
Kohlens. Bleioxyd	0,08596	0,08596	1669,5	143,55	

Name der Substanz.	Specifische Wärme.	Mittel.	Angen. Atom-gew.	Product d. spec. Wärme, mit dem Atomg. multiplicirt.	Berechn. specif. Wärme.
Dolomit *)	0,21661				
	0,21824	0,21743	582,2	126,59.	

Erörtern wir nun die Resultate, die sich in diesem Gesammtbilde finden, und zwar in einer successiven Prüfung der verschiedenen Abtheilungen, aus denen es besteht.

Erste Abtheilung.

Die erste Abtheilung, welche die metallischen Legirungen begreift, bietet uns 2 Reihen, *A* und *B*.

Die Reihe *A* besteht aus den Verbindungen, die bei 100° noch weit von ihrem Schmelzpuncte sind. Für alle diese bleibt das Product der specifischen Wärme in das mittlere Atomgewicht merklich dasselbe. Das Product variirt nämlich nur zwischen 40,76 und 42,05. Diese Variationsgrenzen sind beinahe dieselben, zwischen denen sich die einfachen Metalle befinden, die in den Legirungen vorkommen. Man kann also diess Gesetz so aussprechen:

Die specifische Wärme der Legirungen bei einem von ihrem Schmelzpuncte ziemlich entfernten Grade ist genau das Mittel aus den specifischen Wärmen der Metalle, welche sie bilden.

Die grosse Uebereinstimmung, welche man zwischen den durch Versuche bestimmten Zahlen specifischer Wärme und zwischen den Zahlen der letzten Columne, welche nach obigem Gesetze berechnet sind, findet, scheint mir dieses Gesetz ausser Zweifel zu stellen.

Die Reihe *B* umfasst die Legirungen, welche bei 100° oder einigen Graden darüber und darunter schmelzen. Wir finden da zuerst 2 Legirungen von Blei, Zinn und Wismuth, welche zu denjenigen gehören, die man unter dem Namen der

---

*) Der Dolomit und das kohlensaure Bleioxyd waren unrein. Der Dolomit enthielt ein Netzwerk von Pyrit, und das kohlensaure Bleioxyd entwickelte beim Glühen noch Wasser.

'Arcet'schen leichtschmelzenden Legirungen begreift. Die ste schmilzt bei 20 oder 30° über der Temperatur des siedden Wassers, die zweite schmilzt schon bei 97°. Das Proct der specifischen Wärme jener ersten Legirung in ihr mittres Atomgewicht ist 45,83, eine Zahl, welche die für die ihe A gefundenen Zahlen weit übertrifft. Die am leichtesten hmelzbare Legirung hat ein noch viel grösseres Product geert, denn dasselbe ist 66, d. h. anderthalbmal die Zahl r ersteren Legirungsreihe. Die Amalgame haben mir gleichls viel höhere Producte geliefert, obgleich die specifische ärme des Quecksilbers zwischen 0° und 100° nur das Proct 42 liefert, d. h. beinahe dasselbe wie die festen Metalle, elche die erste Legirungsreihe bildeten.

So entfernen sich also alle Legirungen der Reihe B gänzh von dem ausgesprochenen Gesetze, und diese Abweichung ss man zweien Ursachen zuschreiben:

1) Stehen diese Legirungen mit ihrem Schmelzpuncte der sersten Temperaturgrenze sehr nahe, bei welcher man die ecifische Wärme nimmt, und in Folge dessen ist die gefunne Capacität in ihrem Maximum.

2) Diese Legirungen werden, wenn sie sich jener Temratur nähern, fast ganz weich und desaggregirt; sie haben mzufolge schon beinahe die ganze latente Wärme, welcher e bedürfen, um den Uebergang von dem festen Zustande in n flüssigen zu bewerkstelligen. Man bemerkt auch wirklich, ss bei denjenigen Legirungen die grössten Zahlen als Procte der specifischen Wärme in das mittlere Atomgewicht genden werden, welche bei 100° am meisten erweichen.

Daher findet man bei allen Legirungen der Reihe B viel rössere Wärmecapacität als bei denjenigen, welche dem Getze gehorchen, das die specifischen Wärmen der Legirungen i einem grossen Abstande von ihrem Schmelzpuncte zu regien scheint. Es ist wahrscheinlich, dass die Reihe B eine inder grosse Abweichung zeigen würde, wenn man ihre speifische Wärme blos zwischen 0° und 50° nehmen würde. Ich ehme mir vor, dieses bald auszuführen.

Es ist wohl zu bemerken, dass die Legirungen der ersten leihe beständig eine etwas grössere specifische Wärme haben

als die berechnete mittlere specifische Wärme. Diess kann einerseits darauf hindeuten, dass der Schmelzpunct dieser Verbindungen immer niedriger ist als der mittlere Schmelzpunct der einzelnen Metalle, andrerseits darauf, dass die Dichtigkeit der Verbindungen beständig schwächer ist als die mittlere Dichtigkeit. Ich habe anfangs geglaubt, dass eine Vergleichung der Dichtigkeit der Verbindungen mit der mittleren Dichtigkeit zu einem wichtigen Resultate führen könnte, und ich habe mich bemüht, diese Dichtigkeiten mit Sorgfalt zu studiren, aber ich habe gar nichts Allgemeines wahrgenommen, das einer Erwähnung werth wäre.

Zweite Abtheilung.

Die zweite Abtheilung begreift die Oxyde, die Reihe *A* die Oxyde mit *einem* Atom Sauerstoff. Die Oxyde des Bleies, Quecksilbers, Mangans, Kupfers, Nickels geben als Producte ihrer specifischen Wärme in ihre Atomgewichte sehr wenig verschiedene Zahlen. Nur die vom Nickeloxyd gegebene Zahl weicht auf eine merkliche Weise ab, aber man kann bemerken, dass die specifische Wärme des Nickeloxyds zu hoch ist, wie ich mir angelegen sein liess darzuthun, indem ich die Versuche mittheilte, welche mit diesem Körper wegen der Wärmeentwickelung angestellt wurden, die in dem Augenblicke stattfindet, da die poröse Masse Wasser anzieht.

So kann man also von allen eben erwähnten Oxyden sagen, *dass ihre specifische Wärme im umgekehrten Verhältniss zu ihrem Atomgewichte steht.* Die Abweichungen sind von derselben Ordnung wie die, welche ich bei dem Gesetz über die specifische Wärme der einfachen Körper gefunden habe.

Wir finden in der Reihe *A* zwei Oxyde, nämlich Magnesium- und Zinkoxyd, welche als Product ihrer Wärmecapacität in ihr Atomgewicht (welches Product ich zur Vereinfachung der Sprache öfters mit dem Namen der Atomwärme bezeichnen will) einander merklich gleiche Zahlen, aber von denen, welche wir für die ersten Oxyde derselben Formel gefunden haben, sehr abweichende Zahlen geben.

Diese Producte sind nämlich 63 statt 72. Demnach machen diese Oxyde von dem Gesetz eine Ausnahme; ich werde gleich versuchen, zu erklären, was diese Anomalie zu bedeuten hat.

Die Magnesia und das Zinkoxyd zeigen einen vollständigen Isomorphismus; es ist merkwürdig, dass diese Analogie bis zur specifischen Wärme sich fortpflanzt.

Die Reihe *B* enthält die Oxyde von der Formel R_2O_3. Wir finden in dieser Reihe ein Oxyd, dessen Atomwärme bedeutend geringer ist als die der anderen Oxyde von gleicher Zusammensetzung, es ist die Thonerde als Korund und Sapphir.

Bei den anderen Oxyden variirt die Zahl für die Atomwärme zwischen 158,6 und 180, d. h. beinahe von 8 bis 9. Die Abweichung ist bedeutend, aber sie ist stets von derselben Ordnung wie die, die sich bei den einfachen Körpern zeigt. So kann man denn, wenn man die Thonerde als Korund bei Seite setzt, von den Oxyden R_2O_3 dasselbe Gesetz aussprechen, welches auf die Oxyde RO seine Anwendung findet.

Es ist gut, zu bemerken, dass die höchste Atomwärme für das Chromoxyd gefunden wurde, aber ich habe schon oben angegeben, dass die für diesen Körper gefundene specifische Wärme zu hoch ist, weil er eine merkliche Wärmemenge entwikkelte, als er das Wasser einsog.

Die folgenden Versuche, welche über den Colcothar angestellt wurden, zeigen uns einen Körper, dessen Wärmecapacität nach demselben Verhältnisse abnimmt, nach welchem die Verkalkung eine grössere Aggregation hervorruft. Diese Wärmecapacität wird endlich dieselbe wie die des natürlichen Eisenoxyds.

Die Reihe *B* zeigt uns 2 Oxyde mit 2 At. Sauerstoff, die ganz isomorph sind, das Zinnoxyd und die Titansäure. Diese Oxyde zeigen durchaus gleiche Atomwärme. Die durch Lösung und Calcination gewonnene Titansäure zeigte dieselbe specifische Wärme als das natürliche Oxyd oder der *Rutil*.

Ich habe in dieselbe Reihe die antimonige Säure gestellt, welche eine um $1/_{10}$ stärkere Atomwärme hat als die beiden vorhergehenden Oxyde, aber die Natur dieser Verbindung scheint mir noch durchaus unbestimmt. Dieser Körper könnte ganz wohl nicht ein besonderes Oxyd SbO_2 oder Sb_2O_4, sondern ein gemengtes Oxyd $Sb_2O_3 + Sb_2O_5$, also ein antimonsaures Antimonoxyd sein; man kennt nämlich bis jetzt noch keine durchaus entschiedene Verbindung, welche die antimonige Säure einginge.

Die Reihe *D* umfasst die Oxyde, in denen man 3 Atome Sauerstoff annimmt; die Wolframsäure und Molybdänsäure, welche in ihren chemischen Eigenschaften so grosse Aehnlichkeit zeigen, haben auch identische Atomwärme; dennoch könnte diese absolute Identität nur scheinbar sein, denn die beiden für die Molybdänsäure gefundenen Zahlen entfernen sich weiter von einander, als diess gewöhnlich bei meinen Versuchen stattfindet. Diese Abweichung deutet auf einen Beobachtungsfehler, den ich zu berichtigen nicht im Stande war.

Die Kiesel- und Borsäure sind in dieselbe Reihe gestellt, wenn gleich es noch nicht entschieden ist, dass dieses ihre Stelle sei und ob diese Säuren als Oxyde mit 3 At. Sauerstoff betrachtet werden müssen. Man sieht nun, dass bei den Oxyden von der Formel RO_3 die Atomwärmezahlen von 103 bis 118,4 oder ungefähr von 8 zu 9 variiren. Fasst man nun Alles zusammen, was über die Oxyde von verschiedenen Formeln gesagt worden ist, so glaube ich, kann man folgendes Gesetz aussprechen: *Bei den Metalloxyden von gleicher chemischer Formel steht die spec. Wärme im umgekehrten Verhältnisse zu den Atomgewichten.*

Diess Gesetz ist weit entfernt, eine strenge Anwendung bei denjenigen Zahlen, welche man durch Versuche erhält, zu finden, aber es findet bei ihnen eine Anwendung innerhalb derjenigen Grenzen, wo das analoge Gesetz bei den einfachen Körpern sich als genau ausgewiesen hat. Zwei Oxyde von gleicher Formel genügen diesem Gesetze um so mehr, wenn diese Oxyde einen vollständigen Isomorphismus zeigen.

Die Magnesia und das Zinkoxyd von der einen Seite, Thonerde als Korund von der andern, zeigen eine viel grössere Divergenz. Dieser Unterschied ist sogar so gross, dass es unmöglich ist, das Gesetz auf diese Substanzen auszudehnen, aber ich glaube, dass diese Anomalie auf folgende Weise erklärt werden kann.

Einer und derselbe Körper kann nach seinem Aggregationszustande verschiedene specifische Wärmen haben. Nach Maassgabe, wie die Aggregation des Körpers zunimmt, vermindert sich seine Wärmecapacität. Die Versuche über den Colcothar, welche ich angezogen habe, können betrachtet werden, als kämen sie zur Unterstützung der ausgesprochenen Annahme. Ein

Körper, der einen stärkern Aggregationszustand annimmt, verliert oft seine chemischen Eigenschaften gänzlich. So wird z. B. dieser Körper, wenn er ein Oxyd ist, sobald er sich fester aggregirt, in den Säuren unlöslich oder wenigstens schwer löslich.

Gerade diess zeigt sich in einem hohen Grade bei den Oxyden, welche Ausnahmen von dem Gesetze bilden. Diese Veränderung kann offenbar bei den Oxyden nicht stattfinden, welche nicht schmelzen. Magnesia und Zinkoxyd sind durch Calcination, Thonerde durch ihr natürliches Verkommen als Korund in einen Aggregationszustand versetzt worden, in welchem sie nur noch schwer löslich in Säuren sind. Ich glaube, dass diese Körper mit viel grösserer spec. Wärme existiren können, als ich für sie gefunden habe, welche sie dann wieder mit unter das allgemeine Gesetz stellen würde. Einige Versuche, die zu diesem Ende unternommen wurden, die aber noch zu unvollkommen sind, um veröffentlicht zu werden, haben mich in dieser meiner Ansicht bestärkt.

Ich glaube sogar, dass dieser Wechsel der spec. Wärme, der mit dem Aggregationszustande zusammenhängt, die Erklärung zu einem den Chemikern und Physikern wohlbekannten Phänomene liefert, ich meine das Glühen, das bei einigen Oxyden ganz plötzlich auftritt, wenn man sie allmählig steigend erwärmt. Wirklich ist der Körper, der vor seinem Aufglühen leicht löslich in Säuren war, nachher sehr schwer löslich, bisweilen gar unlöslich geworden. Das Glühen erklärt sich sehr leicht durch eine plötzliche Verminderung der Wärmecapacität des Körpers, welche aus dem Stoffe augenblicklich eine grosse Wärmemenge frei macht, welche vorhin latent war. Diese Wärme bringt im Augenblicke, wo sie frei wird, nothwendig eine thermometrische Temperatursteigerung hervor, welche auf einige Augenblicke die Substanz bis zum Weissglühen bringt, während sie durch die äussere Hitze nur bis zur dunkeln Rothglühhitze gebracht war.

Man kann im Anfange glauben, dass es leicht sein müsse, zu entscheiden, ob die Erklärung, welche ich eben gegeben habe, die richtige ist. Wirklich wäre es, um diess zu bewirken, hinreichend, ein Oxyd zu wählen, das im Stande sei, diese beiden Aggregationszustände anzunehmen, und dann seine spec. Wärme vor und nach der Calcination, welche diesen Zu-

standswechsel hervorruft, zu bestimmen. Die erste spec. Wärme musste viel grösser gefunden werden als die zweite. Dieser dem Anscheine nach sehr einfache Versuch bietet doch in der Ausführung grosse Schwierigkeiten. Die Oxyde nämlich, die in dem erwähnten Falle sind, müssen als Hydrate bereitet werden, sie halten mit grosser Kraft das Wasser fest, und die letzten Quantitäten des Wassers werden erst bei einer Temperatur entbunden, welche derjenigen, die den Aggregationswechsel bedingt, sehr nahe liegt, so dass man also, wenn man ziemlich unter jener Temperatur bleibt, ein Oxyd hat, das Wasser enthält, und wenn man den Augenblick abwartet, wo sich das Wasser vollständig entfernt hat, eine Materie gewinnt, in welcher der Aggregationswechsel grösstentheils vor sich gegangen ist. Fügt man dazu noch, dass die Bereitung dieser reinen Hydrate, wenn man einer beträchtlichen Menge, wie sie zu meinen Versuchen nöthig ist, bedarf, eine ausserordentlich lange und mühsame Arbeit ist, und dass sich die Materie fast immer in einer für genaue Bestimmung der spec. Wärme sehr ungünstigen Gestalt darstellt, so wird man begreiflich finden, dass, ungeachtet vieler in dieser Absicht angestellten Versuche, ich noch nichts Entscheidendes vorbringen kann. Ich werde bald Gelegenheit haben, auf diese Frage in einem speciellen Berichte zurückzukommen, in welchem ich mir vorgenommen habe, die Veränderungen zu studiren, welche die Wärmecapacität eines Körpers durch verschiedene, in seinem physikalischen Zustande hervorgerufene Veränderungen erleidet.

Im Uebrigen findet man am Ende dieses Berichtes eine Reihe von Versuchen über die Kohle in ihren verschiedenen Zuständen und über den Schwefel, welche die ausgesprochenen Ansichten bekräftigen.

Auch kann man leicht an der Anomalie beobachten, welche wir bei den Oxyden von Zink und Magnesium bezeichnet haben, dass sie nicht mehr in den durch diese Oxyde gebildeten Salzen obwaltet und eben so wenig in den anderen durch diese Metalle gebildeten binären Verbindungen.

Dritte Abtheilung.

Die dritte Abtheilung der allgemeinen Uebersicht enthält pie Sulfüre.

Die Reihe *A* der Schwefelverbindungen RS zeigt uns Producte der spec. Wärme in das Atomgewicht, welche nur von 73 bis 78 variiren. Dabei nehme ich Schwefelkobalt aus, welches als Product 71,4 gab; aber die für diesen Körper gefundene spec. Wärme ist zu gering, wie ich anzumerken schon Gelegenheit hatte, weil nämlich die Verbindung noch eine kleine Menge von ungeschwefeltem Metall enthält. Mithin darf man auf die Schwefelverbindungen mit 1 At. Schwefel das für die Oxyde gefundene Gesetz ausdehnen: *In den Schwefelverbindungen mit 1 At. Schwefel steht die spec. Wärme im umgekehrten Verhältnisse zu dem Atomgewichte.*

Die Reihe *B* zeigt 2 Sulfüre von der Verbindung R_2S_3, nämlich von Antimon und Wismuth. Die Producte der Wärmecapacität dieser Körper in ihr Atomgewicht sind 186 und 196, d. h. bis auf $\frac{1}{18}$ einander gleich.

Die Classe *C* umschliesst die Schwefelverbindungen RS_2. Die doppelt geschwefelten Zinn- und Molybdänmetalle, die in ihrer physikalischen Beschaffenheit einige Aehnlichkeit zeigen, haben wenig verschiedene Atomwärmen, sie unterscheiden sich fast nur um $\frac{1}{10}$. Der Eisenkies (Schwefelkies) giebt eine sehr abweichende Zahl, aber es besteht auch zwischen dieser Verbindung und den vorhergehenden gar keine Analogie. Die Classe *C* begreift augenscheinlich Substanzen von ganz abweichender Beschaffenheit. Die Classe *D* enthält 2 Schwefelverbindungen, die einen vollständigen Isomorphismus zeigen, Schwefelkupfer und Schwefelsilber; die Producte für beide sind sehr wenig verschieden.

Das für die Oxyde ausgesprochene Gesetz findet also auf die Schwefelmetalle seine Anwendung, und das Maximum einer Abweichung steigt nach den angestellten Versuchen auf $\frac{1}{10}$.

Vierte Abtheilung.

Sie umfasst die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

Die erste Reihe, *A*, zeigt uns die Chlorüre von der Formel R_2Cl_2. Man wird sich vielleicht wundern, in dieser Reihe das Chlorkalium und Chlornatrium zu finden, die man als Chlorüre von der Formel RCl_2 zu betrachten pflegt, aber man wird bei der Abtheilung, die wir eben jetzt besprechen, und bei der folgenden, in welcher die Salze abgehandelt werden, wahrneh-

men, dass die Producte für Kali und Natron in Betreff ihrer spec. Wärme sich stets mit den Producten für Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Kupferoxydul in eine Classe stellen.

Die beiden letzteren Oxyde werden von allen Chemikern als aus 2 At. Metall und 1 At. Sauerstoff bestehend angesehen.

Was das Silber anbetrifft, so wird man durch die spec. Wärme des isolirten Metalles genöthigt, das von Berzelius angenommene Atomgewicht mit 2 zu dividiren; zu derselben Folgerung kommt man durch den so vollständigen Isomorphismus des Schwefelsilbers mit dem Einfachschwefelkupfer, welche sich in verschiedenen Mineralien in allen Verhältnissen gegenseitig ersetzen. Demnach kann eigentlich kein Zweifel bleiben, ob man das Silberoxyd dem Quecksilber- und Kupferoxydul gleich stellen und es betrachten muss als gebildet aus 2 At. Radical und 1 At. Sauerstoff.

Die in diesem Berichte verfolgten Experimente über die spec. Wärme der alkalischen Verbindungen nöthigen uns, gleichfalls das Kali und Natron als aus 2 At. Metall und 1 Atom Sauerstoff gebildet anzusehen und folglich die gemeinhin für die Metalle der Alkalien angenommenen Atomgewichte mit 2 zu dividiren.

Ich verhehle mir nicht, dass sich die Chemiker diesem aus der spec. Wärme der Körper gezogenen Schlusse schwerlich ergeben werden und dass sie warten werden, bis derselbe durch andere Thatsachen bestätigt ist, ehe sie eine so wichtige Veränderung in die chemischen Formeln einführen werden; es würde indessen nicht schwer sein, schon jetzt eine grosse Zahl von Thatsachen anzuführen, welche zu Gunsten der von mir ausgesprochenen Meinung streiten, nämlich folgende:

Man weiss, dass die Oxyde RO, wie Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxydul u. s. w., einander in allen Verhältnissen ersetzen können, aber man hat bis jetzt noch kein Beispiel davon, dass eins dieser Oxyde durch ein Alkali vertreten sei. Man kennt genug Doppelsalze von ganz bestimmten Verhältnissen aus den Salzen der Oxyde RO mit den Salzen der Alkalien, aber man hat keine Vertretung dieser Oxyde in irgend welchen Verhältnissen durch Alkalien, während doch eben diese Vertretung der wahre Charakter des chemischen Isomorphismus ist.

Wir kennen viele Alaune, in denen die Thonerde durch ein Oxyd von der Formel R_2O_3 ersetzt ist, wie z. B. durch Eisenoxyd, Chromoxyd und Manganoxyd.

Wir kennen andere, in denen das Kali durch Natron, Lithion und Ammoniak vertreten ist, aber ich kenne keinen einzigen, in welchem das schwefelsaure Alkali durch ein Oxyd RO, durch schwefelsaure Magnesia oder durch Zink-, Mangan- und Eisenvitriol ersetzt würde. Das schwefelsaure Silberoxyd ist nach Mitscherlich vollkommen isomorph mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron.

Ich hoffte, dieser Arbeit auch eine Angabe der spec. Wärme des isolirten Kaliums und Natriums beifügen zu können, aber bis jetzt wurde ich durch die Schwierigkeit des Versuches verhindert, welche aus der Natur dieser Metalle entspringt, die ich aber doch noch zu überwinden hoffe.

Die Chlorüre R_2Cl_2 der Reihe *A* zeigen uns Atomwärmen, welche nur zwischen 155 und 163 schwanken, während doch ihre Atomgewichte zwischen 733 und 2974 liegen.

Die Reihe *B*, welche die Chlorüre RCl^2 begreift, zeigt Schwankungen zwischen 115 und 119,5, d. h. von derselben Ordnung wie die der vorhergehenden Reihe, während ihre Atomgewichte von 601 bis 1737 gehen. Ich habe das Manganchlorür ausgeschlossen, welches das Product 112,5 lieferte. Diese Verbindung war, wie ich oben schon bemerkt habe, zum Theil zersetzt.

Die Reihe *C* enthält zwei flüssige und flüchtige Chlorverbindungen RCl_4. Diess sind die höchsten Chlorstufen des Zinns und Titans. Die Atomwärmen sind 239,1 und 227,6, Zahlen, welche ungefähr um $1/20$ von einander abweichen, während doch die Atomgewichte 1189 und 1621 sind.

Die Reihe *D* zeigt zwei flüssige und flüchtige Chlorüre von der Formel R_2Cl_6, nämlich die des Phosphors und Arseniks. Die Producte der Atomgewichte in die spec. Wärmen sind 360 und 399.

Die Reihe *A'* der Bromüre R_2Br_2 zeigt uns die Bromüre von Kalium und Silber, welche zu Atomwärmezahlen 166 und 173 haben, während ihre Atomgewichte 1468 und 2330 betragen. Das Natriumbromür lieferte die Zahl 175,6; die Zahl ist zu gross, weil das Bromür kohlensaures Alkali enthielt.

Die Reihe B' hat nur ein einziges Bromür $R\,Br_2$, das des Bleies, welches zum Product der spec. Wärme in das Atomgewicht die Zahl 121 lieferte.

Die Reihe A'' der Jodüre R_2J_2 zeigt uns Atomwärmen, welche zwischen 162,5 und 180,5 variiren, während die Atomgewichte von 1869 bis 4109 variiren.

Die Reihe B'' umfasst das Bleijodür $Pb\,J_2$ und das Zweifach-Jodquecksilber $Hg\,J_2$, welche zu Producten die Zahlen 12[illegible] und 119,4 geben.

Das ausgesprochene Gesetz findet also auf die Chlorüre, Bromüre und Jodüre derselben Formel seine Anwendung innerhalb solcher Grenzen der Annäherung, als in welchen man es bei den Oxyden, Sulfüren und einfachen Körpern bestätigt findet.

Fünfte Abtheilung.

Die fünfte und letzte Abtheilung der Uebersicht begreift die Salze der Metalloxyde mit den starken Säuren.

Die Reihe der salpetersauren Salze aus den Basen mit 2 At. Radical, welche das salpetersaure Kali, Natron und Silberoxyd begreift, zeigt in den Producten der spec. Wärmen in die Atomgewichte nur ein Schwanken zwischen 297 und 305, während die Atomgewichte von 1068 bis zu 2129 variiren. Der salpetersaure Baryt ist das einzige Nitrat einer Basis RO, das in der Tabelle erwähnt ist. Ich war nicht im Stande, den salpetersauren Strontian vollkommen trocken darzustellen.

Die Reihe C liefert das phosphorsaure Kali und Natron im geschmolzenen Zustande $P_2O_5 + 2R_2O$. Die Producte sind 3[illegible] und 395.

Ich will in Betreff der anderen phosphorsauren und der arseniksauren Salze nichts weiter sagen, denn in jeder Reihe findet man nur eine Substanz.

Die Reihe der schwefelsauren Salze bietet uns zuerst das schwefelsaure Kali und Natron $SO_3 + R_2O$, für welche die Producte der spec. Wärme in das Atomgewicht 307,4 und 306,[illegible] betragen, welche Zahlen beinahe ganz gleich sind.

Die Reihe der Sulfate $SO_3 + RO$ zeigt in der Atomwärme Zahlen, welche von 164 bis 168 variiren, für eine Verschiedenheit in den Atomgewichten von 759 bis 1896.

Die Reihe G der borsauren Salze liefert uns zuerst das

saure borsaure Kali und Natron $B_2O_6+R_2O$, welche die Producte 321 und 301 geben, folglich einen Unterschied von $\frac{1}{15}$, und das borsaure Kali und Natron $B_2O_6+2R_2O$, welche die Atomwärmen 219,5 und 212,6 haben.

Endlich bietet uns noch die Reihe *K* die Carbonate des kohlensauren Kali's und Natrons CO_2+R_2O, deren Producte 197 und 181,6 sind, und die Carbonate der Formel CO_2+RO, deren Atomwärme von 131,5 bis 138 variirt, während die Atomgewichte zwischen 631 und 1232 stehen.

Die Reihe *K* enthält eine grosse Reihe von Versuchen über kohlensauren Kalk in seinen verschiedenen Zuständen. Diese Versuche haben ein grosses Interesse, weil sie uns an einer Substanz fast eben so grosse Abweichungen zeigen, als wir sie bei den verschiedenen Körpern *einer* Gruppe treffen, Abweichungen, die den beregten Gesetzen ihre vollständige Strenge rauben.

Der isländische Doppelspath und der Arragonit zeigten mir in ihren spec. Wärmen keinen merklichen Unterschied; ich erhielt nämlich als das Mittel aus 7 Versuchen für den Doppelspath 0,20858, und das Mittel aus 5 Versuchen aus dem strahligen Arragonit lieferte für diesen Körper die spec. Wärme 0,20850.

Bedeutende Abweichungen aber trifft man bei einigen zuckerförmigen Marmorarten und bei der Kreide. Die Kreide gab als spec. Wärme die Zahl 0,21485, eine Zahl, welche die früheren weit übersteigt, und eine Varietät weissen zuckerförmigen Marmors, in welchem ich weder Thonerde noch Magnesia finden konnte, gab eine spec. Wärme von 0,21585. Das Product der spec. Wärme in das Atomgewicht ist für den isländischen Spath und Arragonit 131,6 und für den weissen Marmor 136,2. Diese beiden Zahlen bilden fast die Grenzzahlen in der Reihe der Carbonate. Nur der Spatheisenstein hat ein grösseres Product geliefert, aber man weiss, dass diese Substanz nie rein, dass vielmehr stets ein kleiner Theil Eisen durch Kalk oder Magnesia vertreten ist.

Die Prüfung der Salze in der dritten Abtheilung führt uns also zu einem Gesetze, das dem in den früheren Abtheilungen erkannten durchaus ähnlich ist. Aus der detaillirten Erörterung über die verschiedenen Gruppen von Körpern, die in unserer Uebersicht aufgeführt sind, geht nun hervor, dass man für jede

dieser Classen ein Gesetz aufstellen kann, das dem an den Elementarstoffen erkannten Gesetze ganz ähnlich ist: *In den zusammengesetzten Körpern, welche dasselbe elektro-negative Element enthalten und eine ähnliche Atomzusammensetzung haben, stehen die Zahlen der spec. Wärme im umgekehrten Verhältnisse zu denen der Atomgewichte.*

Dieses Gesetz, ich wiederhole es, genügt nicht ganz streng den Resultaten der Erfahrung, aber die Abweichungen sind nicht grösser als diejenigen, welche sich bei demselben Gesetze für die einfachen Körper herausstellen. Sie überschreiten nicht $1/10$ oder höchstens $1/8$.

Bisher haben wir nur noch die Classen der ähnlichen Verbindungen, welche dasselbe elektro-negative Element enthalten, mit einander verglichen; vergleichen wir jetzt einmal alle Verbindungen derselben chemischen Formel, d. h. vergleichen wir jetzt die Oxyde mit den Sulfüren, die Chlorüre mit den Bromüren und Jodüren, die Nitrate mit den Chloraten u. s. w.

Die Oxyde RO haben als mittleres Product ihrer spec. Wärme in die Atomgewichte die Zahl 71,9 gegeben. Die Sulfüre derselben Formel RS haben 74,5 gegeben. Diese beiden Zahlen sind wenig von einander abweichend.

Die Oxyde R_2O_3 haben als mittleres Product 169,7 gegeben, während die Schwefelverbindungen von derselben Formel 191 gaben. Der Untersched ist hier zwar viel grösser, allein er übersteigt doch noch nicht $1/8$. Die Uebereinstimmung ist viel grösser, wenn man bei den Oxyden R_2O_3 nur die beiden betrachtet, welche entsprechende Schwefelverbindungen haben. So wurde gefunden:

für Antimonoxyd 172,4, für Schwefelantimon 186,2,
für Wismuthoxyd 179,2, für Schwefelwismuth 195,2.

Das von den Sulfüren gegebene Product ist stets viel grösser als das der Oxyde.

Die Chlorüre R_2Cl_2, in Vergleich mit den Bromüren R_2Br_2 und den Jodüren R_2J_2, zeigen uns, dass das mittlere Product der Atomgewichte in die Zahlen der entsprechenden spec. Wärmen beträgt:

für die Chlorüre	158,6
für die Bromüre	169,7
für die Jodüre	167,4,

hlen, die wenig von einander abweichen. Vergleicht man n mit einander das Chlorür, Bromür und Jodür eines und ben Metalles, so findet man:

Chlorkalium	161,2
Bromkalium	166,2
Jodkalium	169,4,
Chlorsilber	163,4
Bromsilber	173,3
Jodsilber	180,4.

Man bemerke wohl, dass das Product der Wärmecapacität das Atomgewicht meist bei denjenigen Verbindungen grösser ist, lche das höhere Atomgewicht haben. So ist es grösser bei n Sulfüren als bei den Oxyden, grösser bei den Jodüren als den Chlorüren. Dieses deutet vielleicht darauf hin, dass die ätigkeit der Verbindungen in weniger beschleunigtem Verltnisse zunimmt als das Atomgewicht.

Bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von der Form RCl_2 hat man:

für die Chloride	117,00
für die Bromide	121,00
für die Jodide	120,95.

Die salpetersauren Salze, mit den chlorsauren verglichen, geben:

salpetersaures Kali	302,5
chlorsaures Kali	321,0.

Hier ist also der Unterschied nur $^1/_{15}$.

Die salpetersauren Salze $N_2O_5 + RO$ kann man mit den sphorsauren $P_2O_5 + RO$ in Vergleichung bringen.

Der salpetersaure Baryt lieferte das Product	248,8
der metaphosphorsaure Kalk	248,6.

Leider kann man die phosphorsauren und arseniksauren lze nicht vergleichen; diejenigen, deren spec. Wärme ich beimmt habe, unterscheiden sich in den Proportionen der Basen.

Das chromsaure Kali, verglichen mit dem schwefelsauren lze derselben Basis, zeigt einen viel grössern Unterschied, der ch $^1/_9$ nicht übersteigt:

schwefelsaures Kali gab das Product	207,4
chromsaures Kali	229,8.

Vielleicht darf man die schwefelsauren Salze $SO_3 + R_2O$ it den borsauren $B_2O_6 + 2R_2O$ vergleichen, wenn man letze als $BO_3 + R_2O$ darstellt. Man findet dann:

schwefelsaure Salze 206,8
borsaure Salze 216,0.

Das schwefelsaure Bleioxyd kann dann mit dem borsauren $BO_3 + PbO$ zusammengestellt werden. Man hat für das

schwefelsaure Bleioxyd 165,4
borsaure Bleioxyd 165,5.

Diese Erörterung berechtiget uns, dem Gesetz über die Verbindungen, wie ich es eben aufgestellt habe, eine noch grössere Allgemeinheit zu geben und es in folgender Weise auszusprechen:

In allen Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung und ähnlicher chemischer Beschaffenheit, stehen die specifischen Wärmen im umgekehrten Verhältnisse zu den Atomgewichten.

Dieses Gesetz begreift als besondern Fall das Gesetz von Dulong und Petit über die einfachen Körper. Es findet seine Bestätigung durch Versuche, genau in denselben Grenzen wie dieses.

Die Gründe, welche ich in meinem ersten Berichte angab, um zu zeigen, weshalb das Gesetz über die specifische Wärme der einfachen Körper den durch Erfahrung gewonnenen Thatsachen nicht streng entspricht, können bei Gelegenheit dieses allgemeineren Gesetzes wiederholt werden.

Die Wärmecapacität der Körper ist zusammengesetzt aus der eigentlichen specifischen Wärme und derjenigen, welche die Körper durch die Vergrösserung ihres Volumens als latente Wärme absorbiren. Das durch Versuche gewonnene Resultat ist mithin ein verwickeltes, in welchem glücklicher Weise die eigentliche specifische Wärme in einem solchen Grade vorwaltet, dass das Elementargesetz nicht ganz verhüllt wird.

Bei unseren Versuchen bestimmen wir die Wärmecapacität aller Körper innerhalb derselben Temperaturgrenzen. Diese nehmen nothwendiger Weise sehr verschiedene Standpuncte auf der eigenthümlichen thermometrischen Scala jedes Körpers ein. Es ist wahrscheinlich, dass man, um ganz vergleichbare Zahlen für die specifische Wärme zweier Körper zu erhalten, diese specifische Wärme bei sehr verschiedenen Puncten der Scala unseres Quecksilberthermometers, etwa bei denjenigen Temperaturen nehmen müsste, bei denen die Körper die grösste Uebereinstimmung

in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, den vollständigsten Isomorphismus zeigen.

Wirklich sehen wir oft, dass ein Körper, der bei gewisser Temperatur vollkommenen chemischen Isomorphismus mit einem andern Körper zeigt, bei einer andern Temperatur in eben so entschiedenen Isomorphismus zu einem dritten tritt.

So krystallisirt, um nur ein Beispiel anzuführen, das schwefelsaure Manganoxydul bei einer Temperatur unterhalb 6° mit 7 Aequivalenten Wasser in einer Form, die mit der des bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls übereinkommt, und zwar so genau, dass ein Krystall von schwefelsaurem Eisen sich zu vergrössern fortfährt, wenn man ihn in eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Mangan unterhalb 6° taucht. Die Auflösung desselben schwefelsauren Mangans giebt mit 5 Atomen Wasser Krystalle von einer Form, die mit der erstern in durchaus keine Verbindung zu bringen ist, wenn man es bei einer Temperatur zwischen 7° und 20° erhält. In dieser neuen Gestalt ist das schwefelsaure Manganoxydul isomorph mit dem bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyd. Endlich krystallisirt diess Salz zwischen 20° und 30° mit 4 Aequivalenten Wasser, und seine Krystallform, verschieden von den beiden vorhergehenden, ist jetzt identisch mit der des schwefelsauren Eisenoxyduls, wenn es bei 80° krystallisirt.

Die chemischen Isomorphismen eines und desselben Körpers können also mit der Temperatur sich ganz verändern. Dieser Umstand muss nothwendiger Weise einen merkwürdigen Einfluss auf die Schwankungen der specifischen Wärme ausüben, da das vorhergehende Gesetz auf zwei Körper eine um so entschiedenere Anwendung zu finden scheint, je mehr die Körper einander isomorph sind.

Die Körper, welche innerhalb der Temperaturgrenzen, für welche man die specifische Wärme bestimmt, weich werden, enthalten ausser ihrer specifischen und der latenten Ausdehnungswärme eine beträchtliche Menge Schmelz- oder Desaggregationswärme. Ich habe schon Gelegenheit gehabt, bei dieser Fehlerquelle zu verweilen, nämlich bei Gelegenheit der Metalllegirungen.

Dieses langsame, allmählige Schmelzen der Körper, die durch einen Zustand der Weichheit gehen, macht die Bestim-

mung der latenten Wärme, welche dem Wechsel des Aggregatzustandes eigenthümlich ist, sehr ungewiss.

Gewisse Körper, hauptsächlich Oxyde, nehmen in der Natur oder durch ein heftiges Glühen einen sehr festen Aggregatzustand an, welcher stets einer sehr beträchtlichen Verminderung in ihrer specifischen Wärme entspricht. So unterliegt oft die chemische Natur eines Körpers einer vollständigen Umwandlung. Der Körper, dessen saure oder basische Eigenschaften vor seiner Umwandlung sehr entschieden waren, wird bisweilen ganz indifferent. Es ist nicht wunderbar, dass ein so vollständiger Wechsel in den physikalischen und chemischen Eigenschaften einen so grossen in der specifischen Wärme des Körpers hervorbringt, dass derselbe aus der Abtheilung tritt, in welcher er sich seiner Formel nach eigentlich befinden sollte.

Am Schlusse dieser Arbeit will ich noch einige Versuche beifügen, die sich auf 2 Körper beziehen, deren ich schon in meiner ersten Arbeit erwähnt habe, nämlich die Kohle und den Schwefel. Ich habe in meinem Berichte über die specifische Wärme der einfachen Körper nur eine einzige Bestimmung der Kohle mitgetheilt; sie wurde an einer Holzkohle angestellt, die mit Säuren gereinigt und dann heftig geglüht wurde. Ich kündigte damals an, dass ich mir vorgenommen hätte, die Kohle in ihren verschiedenen Zuständen auf das Sorgfältigste zu untersuchen.

Meine Experimente erstreckten sich:

1) auf Holzkohle, welche vorher mit Säuren behandelt und dann heftig geglüht wurde;

2) auf Beinschwarz, mit Säuren gereinigt und dann bis zu hoher Weissglühhitze erwärmt. Diese Kohle enthielt noch eine bedeutende Menge Asche. Man wusste ihr einige Festigkeit zu geben, indem man sie mit Oel tränkte und dann einem abermaligen Glühen aussetzte;

3) auf Coaks aus einer englischen Cannelkohle; diese Coaks enthielten 4,5 p. C. Asche;

4) auf Coaks von einer Kohle aus Rive de Giers; sie enthielten 2,5 p. C. Asche;

5) auf Coaks von einem Anthracit aus Wallis; diese enthielten 3 p. C. Asche;

6) auf Kohle, die aus einem Anthracit von Philadelphia bereitet war; sie enthielt 5,8 p. C. Asche;

7) auf natürlichen Graphit;

8) auf einen Hohofengraphit, der zuvor mit Säuren war behandelt worden;

9) auf eine metallartige Kohle aus den Gasretorten;

10) auf Diamant.

Beinschwarz	0,26085	0,26085
Holzkohle	0,24150	0,24150
Coaks aus Cannelkohle	0,20307	0,20307
Coaks aus Steinkohle	0,20171	
	0,20001	0,20085
Anthracitkohle aus Wallis	0,20338	
	0,20007	0,20172
Anthracitk. aus Philadelphia	0,20156	
	0,20064	
	0,20081	0,20100
Natürlicher Graphit	0,20187	0,20187
Hohofengraphit	0,19815	
	0,19590	0,19702
Graphit aus Gasretorten	0,20360	0,20360
Diamant	0,14809	
	0,14580	
	0,14614	
	0,14738	
	0,14781	
	0,14600	0,14687.

Die Versuche, welche ich über die Kohle angestellt habe, liefern für diesen Stoff in seinen verschiedenen Zuständen sehr verschiedene Zahlen der specifischen Wärme, welche kein irgend einfaches Verhältniss zu dem Atomgewichte dieses Körpers zeigen.

Das Beinschwarz und die Holzkohle zeigen die stärkste Wärmecapacität, aber der Versuch unterliegt einiger Unsicherheit wegen der beträchtlichen Wärme, die frei wird, sobald diese Körper mit Wasser befeuchtet werden.

Die durch Glühen von Steinkohlen und Anthraciten gewonnenen Kohlen haben sehr wenig abweichende Wärmecapacitäten im Verhältniss zu denen des natürlichen und Hohofengraphits. Diese Capacität ist weit geringer als die der fein vertheilten Kohlen, von denen ich eben gesprochen habe. End-

lich hat der Diamant eine specifische Wärme, welche noch viel geringer als die des Graphits ist und nur 0,147 beträgt.

Die Kohle bietet uns also das Beispiel eines Körpers, der mit einer Wärmecapacität existirt, deren Zahlen innerhalb sehr weit gesteckter Grenzen variiren. Diese Capacität ist um so geringer, je fester der Aggregationszustand ist. Die Kohle dient also zur Stütze meiner oben aufgestellten Behauptung, dass die Wärmecapacität der Körper Abweichungen zeigen kann, wenn Aenderungen im Zustande der Festigkeit eintreten.

Die Kohle macht unter den einfachen Körpern eine vollständige Ausnahme; sie genügt dem Gesetze über die specifische Wärme und das Atomgewicht nicht. Ich sehe augenblicklich keinen andern Weg, diese Anomalie zu erklären, als die Annahme, dass die Kohle, so wie sie in die Verbindungen eingeht, eine andere specifische Wärme hat, als wir für dieselbe finden, wenn sie ist isolirt worden. Diess ist ein Punct, den ich mir vorgenommen habe, sorgfältig zu studiren, wenn ich mich mit den gasförmigen Verbindungen beschäftigen werde, welche Kohle enthalten.

Ich habe gleicher Weise eine Reihe von Versuchen über den Schwefel angestellt, dessen specifische Wärme in seinen verschiedenen Zuständen und bei verschiedenen Temperaturen ich untersucht habe. Ich behalte die Resultate, welche ich gewonnen habe, noch für einen künftigen Bericht. Für den Augenblick will ich mich begnügen, einen Versuch mitzutheilen, den ich mit weichem Schwefel anstellte und für eigenthümlich genug halte, um ihn gleich zur Kenntniss der Academie zu bringen. Dieser Versuch dient ausserdem zur Stütze jener Erklärung, welche ich oben von dem Aufglühen gewisser Oxyde zu geben versucht habe; ich schreibe, wie man weiss, dieses Glühen einer plötzlichen Veränderung zu, welche die specifische Wärme des Körpers erleidet.

Der weiche Schwefel gestattete mir, so zu sagen, bei einer solchen Veränderung der Wärmecapacität zugegen zu sein.

Es ist bekannt, dass man den weichen Schwefel erhält, wenn man geschmolzenen und bis 180° oder 200° erwärmten Schwefel in kaltes Wasser giesst. Der so schleunig abgekühlte Schwefel bleibt mehrere Tage lang weich, nimmt aber mit der Länge der Zeit seine gewöhnliche Beschaffenheit an.

Weicher, mit Löschpapier getrockneter und dann mehrere Stunden lang neben Schwefelsäure unter den Recipienten der Luftpumpe gestellter Schwefel wurde in ein Körbchen von Messingdraht gethan, und dieses in ein Luftbad gestellt, dessen Thermometerkugel die mittlere leere Stelle einnahm und sich so von Schwefel ganz umgeben fand.

Das stationäre Maximum, auf welches sich das Thermometer des Luftbades an dem Tage erhob, an welchem ich diese Versuche anstellte, war ungefähr 98°, wenn ein beliebiger Körper in das Körbchen gethan wurde.

Folgt man dem Gange des Thermometers im Luftbade bei den Versuchen mit weichem Schwefel, so sieht man dasselbe viel rascher als gewöhnlich steigen in dem Augenblicke, wo es seinem Maximum nahe kommt. So geht in 2 oder 3 Minuten das Thermometer von 93° auf 98°, welche Temperatur es bei den gewöhnlichen Versuchen nur nach sehr langer Zeit erreicht und dann stationär bleibt. Das Maximum wurde bald überschritten, das Thermometer zeigte 99°, 100°, 101°, 103° — 105° — 108°, endlich 110°, obgleich das Bad nur durch Wasserdampf geheizt wurde. Das Thermometer blieb 2 oder 3 Minuten lang auf 110° stehen, dann fiel es wieder auf 98°, welches das gewöhnliche Maximum ist und auf welchem es sich in der Folge erhielt.

Als ich den Schwefel aus dem Bade nahm, hatte er seine Natur ganz verändert, er war ganz hart geworden, sehr zusammengefallen, und die verschiedenen Stücke hatten sich fest mit einander verbunden, da die Temperatur, bis zu welcher die Masse sich erhoben hatte, ihrem Schmelzpunct nahe war.

Wir haben hier nun das merkwürdige Beispiel eines Körpers, der, durch äussere Temperatur auf 98° erwärmt, sich selbst durch freiwillige Entwickelung einer Wärmemenge, die vorher latent war, auf 110° erwärmt.

Sehen wir jetzt zu, welchem Umstande man diese Wärmeentbindung zuschreiben muss, so kann man 2 Ursachen andeuten.

1) Der weiche Schwefel enthält eine Quantität Schmelzwärme, welche er augenblicklich durch Festwerden entwickelt. Diese Wärme bedingt nothwendig im Augenblicke, wo sie frei wird, eine thermometrische Erhebung des Körpers. Diese Ur-

sache influirt wahrscheinlich auf die beobachtete Erscheinung, aber sie genügt nicht, um die ganze Wärmeentbindung zu erklären, wie man sehen wird, wenn ich die Zahlen mittheile, die ich für die latente Wärme der totalen Schmelzung des Schwefels gefunden habe.

2) Der Schwefel hat in seiner Modification als weicher Schwefel eine grössere Wärmecapacität als der gewöhnliche. Der weiche Schwefel ist ausserdem im Zustande eines unbeständigen Gleichgewichtes, er geht allmählig in seinen Normalzustand und seine gewöhnliche Temperatur über; aber wenn er zu einer Temperatur erhoben wird, die nahe bei 100° liegt, so findet diese Umwandlung sehr rasch statt und bedingt durch die Veränderung der specifischen Wärme eine beträchtliche Wärmeentbindung.

Dieser zweiten Ursache muss man, meiner Ansicht nach, das beobachtete Phänomen zuschreiben; für den Augenblick will ich mich auf das Gesagte beschränken, indem ich mir vornehme, alle Phänomene dieser Gattung einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

XXI.

Ueber die Ausdehnung der Gase durch die Wärme.

Von

G. MAGNUS.

(Gelesen in der Academie der Wissenschaften zu Berlin am 25. November 1841. Aus den Bericht. der Berl. Academie.)

Seitdem man überhaupt weiss, dass die Luft durch die Wärme sich ausdehnt, oder vielmehr seit 200 Jahren, wo Drebbel zuerst diese Ausdehnung benutzte, um Unterschiede in der Wärme zu bestimmen, ist man zu allen Zeiten bemüht gewesen, dieselbe zu messen. Nachdem während des ganzen vorigen Jahrhunderts die widersprechendsten Resultate von den bedeutendsten Physikern erhalten worden waren, hat Hr. Gay-Lussac zu Anfang dieses Jahrhunderts in einer sehr umfassenden Arbeit die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100° zu 0,375 ihres Volumens bei 0° gefunden und zugleich gezeigt, dass alle Gase und Dämpfe sich um denselben Werth innerhalb dieser Temperatur ausdehnen. Ein ähnliches

Resultat erhielt auch Hr. Dalton in Manchester, fast zu derselben Zeit. Es ist kaum eine andere Zahl in der Physik als so fest begründet betrachtet worden wie dieser Coëfficient, denn Hr. Gay-Lussac, dessen wissenschaftlicher Ruf schon für die Genauigkeit seiner Arbeit bürgte, hat denselben durch eine zweite, in Biot's *Traité de Physique* mitgetheilte Untersuchung bestätigt, und die Herren Dulong und Petit, Physiker, die in Betreff ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit das höchste Vertrauen geniessen, haben sich durch wiederholte Versuche, wie sie sagen, von der Richtigkeit desselben überzeugt und ihn in ihrer classischen Arbeit über die Wärme als Maass für die Vergleichung der Ausdehnung aller anderen Körper zu Grunde gelegt. Aber wiewohl Niemand an der Richtigkeit dieser Zahl zweifelte, erschien vor einigen Jahren eine sehr genaue Untersuchung zur Bestimmung der Ausdehnung der atmosphärischen Luft von Hrn. Rudberg in Upsala, welche jedoch die Gay-Lussac'sche Zahl nicht bestätigte, sondern statt derselben als Mittel aus den Beobachtungen 0,3646 lieferte.

Hr. Rudberg hat sich indess nur mit der Ausdehnung der atmosphärischen Luft beschäftigt und seine Arbeit weder auf andere Gase ausgedehnt, noch sich auf eine Kritik der Gay-Lussac'schen Untersuchung eingelassen. Leider ist derselbe zu früh für die Wissenschaft verstorben, und da weder Hr. Gay-Lussac noch sonst Jemand etwas zur Bestätigung oder Widerlegung der Rudberg'schen Untersuchung bekannt gemacht hat, so ist man seit jener Zeit zweifelhaft, welchen von beiden Werthen man als den richtigen annehmen soll, noch mehr aber, ob eins der allgemeinsten Gesetze der Physik, dass alle Gase sich um gleichviel ausdehnen, richtig ist oder nicht.

Der Verf. hat deshalb eine neue Untersuchung in dieser Beziehung unternommen. Da Hr. Rudberg die von ihm gefundene Zahl durch zwei verschiedene Methoden bestätigt hat, welche, wie aus der detaillirten Bekanntmachung derselben hervorgeht, durchaus keinen Irrthum vermuthen lassen, es andererseits aber kaum denkbar ist, dass die Herren Dulong und Petit genau dasselbe Resultat gefunden haben sollten als Hr. Gay-Lussac, und dennoch der von beiden erhaltene Zahlenwerth falsch sein sollte, so lag der Gedanke nicht fern, dass möglicher Weise beide Zahlen, die Gay-Lussac'sche und

die Rudberg'sche, richtig sein könnten, indem nämlich Hr. Gay-Lussac die Ausdehnung unter constantem Drucke, Hr. Rudberg hingegen unter constantem Volumen und veränderlichem Drucke untersucht hatten. Es schien deshalb wünschenswerth, bei der neuen Untersuchung die Methode des Herrn Gay-Lussac anzuwenden, um so mehr als zu hoffen war, dass dadurch am leichtesten die Ursache der Verschiedenheit beider Resultate aufgefunden werden könnte. Offenbar hat Hr. Gay-Lussac die erste Methode, die er zu Anfang dieses Jahrhunderts benutzt hat, nicht für hinreichend genau gehalten und deshalb die zweite ausgeführt, es wurde daher diese zweite Methode fast ganz so, wie sie Hr. Biot in seinem *Traité de Physique, Tom. I, 182* beschreibt, angewandt. Die einzige Abweichung bestand darin, dass Hr. Gay-Lussac die Röhren, welche er benutzte, calibrirt und in gleiche Volumentheile getheilt hatte, so dass er auf dieser Theilung das Verhältniss der Volumina der Luft bei 0° und bei der Temperatur des kochenden Wassers unmittelbar ablesen konnte, der Verf. hingegen die Stelle, welche der Quecksilbertropfen bei diesen Temperaturen einnahm, oder die Volumina der Luft bei diesen Temperaturen mittelst eines Diamants auf der Röhre bezeichnete. Nach Beendigung des Versuches wurden die Röhren leer gewogen, sodann mit trocknem Quecksilber bis zu der Stelle gefüllt, welche das Volumen der Luft bei 0° bezeichnete, wiederum gewogen und endlich bis zu der Stelle mit Quecksilber gefüllt, welche die Luft bei der Temperatur des kochenden Wassers eingenommen hatte, und gleichfalls gewogen. Damit das Quecksilber bei beiden Füllungen von derselben Temperatur wäre, wurden die Röhren bei jeder Füllung in ein grosses Gefäss mit Wasser gelegt und diess unverändert auf derselben Temperatur erhalten. Um zu prüfen, bis zu welchem Grade diese Methode zuverlässig sei, wurden stets gleichzeitig zwei Röhren neben einander in schmelzendes Eis und in die Dämpfe von kochendem Wasser gebracht, allein die Resultate, welche mit beiden erhalten wurden, stimmten fast niemals unter einander. Der Verf. hat sich bemüht, so viel in seinen Kräften stand, jeden schädlichen Einfluss bei diesen Versuchen entfernt zu halten, und zu dem Ende den Kasten, in welchem die Röhren den Dämpfen des kochenden Wassers ausgesetzt wurden, mannigfaltig abgeändert, um jede

zufällige oder locale Abkühlung zu vermeiden, eben so auf den Einfluss, den die Art der Feuerung und das Auflegen frischer Kohlen, so wie das Schliessen der Oeffnungen im Deckel des Kastens hat, stets Rücksicht genommen, endlich das Caliber der Röhren mehrfach abgeändert und Sorge getragen, dass dieselben vollständig trocken waren; aber dennoch stimmten die Resultate von zwei gleichzeitigen Beobachtungen fast niemals mit einander.

Der Grund hiervon scheint darin zu liegen, dass ein Quecksilbertropfen eine Röhre fast niemals vollkommen verschliesst und namentlich nicht in die feinen, fast unsichtbaren Vertiefungen eindringt, die oft auf der innern Wand einer Glasröhre vorhanden sind. Denn wenn die Kugeln erst in schmelzendes Eis gebracht, dann den Dämpfen des kochenden Wassers ausgesetzt und nachher wieder mit schmelzendem Eise umgeben wurden, so zeigte die Luft fast niemals wieder genau dasselbe Volumen, das sie bei dem ersten Umgeben mit schmelzendem Eise einnahm. Oft war dasselbe kleiner, oft auch grösser, offenbar je nachdem die Luft bei der Abkühlung oder bei der Erwärmung der Kugel neben dem Quecksilbertropfen entwichen war.

Die folgenden Zahlen sind die Resultate, welche der Verf. nach dieser Methode erhalten hat, berechnet für einen Druck von 28 Zoll Par. bei 0°; die durch eine Klammer mit einander verbundenen Zahlen sind die Resultate von zwei gleichzeitig angestellten Versuchen. Wenn man aber überhaupt ein Mittel aus diesen Zahlen nehmen darf, so fällt diess immer schon bedeutend geringer als 0,375 aus.

1.	0,37386	9.	0,36972	17.	0,36569	25.	0,38769
2.	0,38269	10.	0,37140	18.	0,36229	26.	0,36034
3.	0,36912	11.	0,37062	19.	0,36673	27.	0,37885
4.	0,37654	12.	0,36903	20.	0,35500	28.	0,36712
5.	0,36607	13.	0,36888	21.	0,36774	29.	0,37302
6.	0,36731	14.	0,36926	22.	—	30.	0,37211
7.	0,36431	15.	0,36663	23.	0,37254	31.	0,36815
8.	0,35985	16.	0,36709	24.	0,36351	32.	0,37514

Mittel 0,36930.

Da diese Methode keine hinreichende Sicherheit gewährte, so schien keine andere genauer zur Untersuchung der Gasarten als die, welche Hr. Rudberg zuletzt angewandt hat, wes-

halb nach dieser Methode, fast ganz so, wie sie in Poggendorff's *Annalen XLIV. 119* beschrieben ist, die Ausdehnung von *atmosphärischer Luft*, *Wasserstoff*, *Kohlensäure* und *schwefliger Säure* untersucht wurde. Für die Berechnung der Resultate war es nothwendig, die Ausdehnung des angewandten Glases zu kennen; diese wurde deshalb mittelst eines Ausfluss-Thermometers bestimmt, auf ähnliche Weise, wie es schon die Herren Dulong und Petit und auch Hr. Rudberg gethan haben. Als Mittel aus achtzehn Versuchen ergab sich dieselbe = 0,002547.

Die Herren Dulong und Petit hatten bei den verschiedenen Glasarten, welche sie untersucht haben, diese Ausdehnung = 0,0025839 gefunden und Hr. Rudberg = 0,002323. Hr. Rudberg meint, dass die Verschiedenheit seines Resultates von dem der Herren Dulong und Petit davon herrühre, dass jene Herren nur Natrongläser, er hingegen Kaliglas angewandt habe. Eine Analyse des Glases, welches der Verf. benutzt hat, ergab, dass dasselbe besteht aus:

Kieselsäure	67,305	p. C.
Thonerde	1,258	—
Kalkerde	11,892	—
Kali	12,404	—
Natron	7,141	—
	100,000.	

Das Glas war also halb Kali-, halb Natronglas.

Um die Temperatur der Wasserdämpfe bei dem jedesmal stattfindenden Barometerstande zu bestimmen, wurde die von Hrn. Egen in *Poggendorff's Annalen XXVII. 9* gegebene Formel oder vielmehr die daselbst mitgetheilten Correctionswerthe benutzt und dabei die Temperatur, welche die Wasserdämpfe unter einem Drucke von 28 Zoll Par. bei 0° haben, = 100° gesetzt.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass bei den acht Versuchen mit atmosphärischer Luft vier verschiedene Röhren und also auch eben so viel verschiedene Füllungen angewandt wurden, bei den vier Versuchen mit Kohlensäure drei. Für alle drei Füllungen war die Kohlensäure aus doppelt-kohlensaurem Natron mittelst Schwefelsäure entwickelt und durch

eine Auflösung desselben Salzes geleitet, um die etwa mit übergerissenen Dämpfe von Schwefelsäure zurückzuhalten. Für die beiden ersten Füllungen war das Gas durch eine drei Fuss lange Chlorcalcium-Röhre geleitet, für die letzte war es während 48 Stunden mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gewesen. Bei den drei Versuchen mit schwefliger Säure haben drei verschiedene Füllungen stattgefunden, für alle drei war das Gas aus Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt; für die erste war es durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali geleitet, um die mit übergerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, und dann durch eine vier Fuss lange Röhre mit Chlorcalcium getrocknet. Die grössere Ausdehnung dieser Gasart, als der übrigen, liess befürchten, dass sie nicht hinreichend getrocknet worden. Für die zweite Füllung wurde deshalb das Gas nicht durch die Auflösung von schwefelsaurem Kali, sondern statt dessen durch eine 6 Fuss lange enge Glasröhre geleitet, die beständig kalt erhalten wurde, und dann durch die Chlorcalcium-Röhre getrocknet. Endlich für die dritte Füllung war das Gas 48 Stunden über Chlorcalcium aufbewahrt worden.

Die nachfolgenden Zahlen sind die Resultate, welche auf diese Weise erhalten wurden:

	Atm. Luft.	Wasserstoff.	Kohlensäure.	Schwefl. Säure.
	0,367241	0,365530	0,368319	0,389761
	0,365032	0,365701	0,369078	0,383884
	0,366033	0,365829	0,368404	0,383209
	0,366164	0,365577	0,370547	
	0,367899			
	0,365948			
	0,366596			
	0,367154			
Mittel	0,366508	0,365659	0,369087	0,385618.

Die verschiedene Art der Füllung scheint ohne allen Einfluss zu sein. Aber ganz entschieden zeigt es sich, dass die Ausdehnung der Kohlensäure etwas grösser als die der atmosphärischen Luft und dass die der schwefligen Säure noch grösser als die der Kohlensäure ist. Auch scheint die des Wasserstoffgases geringer als die der atmosphärischen Luft zu sein. Die Unterschiede sind zwar gering, aber sie zeigen sich doch bei jedem einzelnen Versuche.

Es ist also das allgemeine Gesetz der vollkommenen Gleich-

heit der Ausdehnung der Gasarten in aller Strenge nicht richtig. Der Verf. vermuthet, dass die kleinen Verschiedenheiten darin ihren Grund haben, dass die leicht compressibeln Gasarten dem Mariotte'schen Gesetze nicht vollständig folgen, denn die Abweichungen von diesem Gesetze zeigen sich, wie derselbe bei der Wiederholung der Versuche der Herren Oerstedt und Despretz gefunden hat, nicht nur in der nächsten Nähe ihres Condensations-Punctes, sondern erstrecken sich auch noch bis zu einem Drucke, der um einige Atmosphären niedriger ist als der, bei welchem diese Gasarten tropfbar flüssig werden. Möglich wäre es indessen auch, dass die verschiedenen Gasarten sich wirklich verschieden ausdehnen, wofür besonders die Unterschiede zwischen Wasserstoff und atmosphärischer Luft sprechen, denn bei diesen Gasarten, deren Condensations-Punct so weit entfernt liegt, kann man keine Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze annehmen. Die Bestimmung der Ausdehnung von Dämpfen tropfbarer Flüssigkeiten würde hierüber am ersten Aufschluss gewähren, und der Verf. beabsichtigt, diese zunächst zu untersuchen.

Aber abgesehen von den kleinen Verschiedenheiten der Ausdehnungs-Coëfficienten der verschiedenen Gase, liegen dieselben alle sehr nahe bei 0,366 und zeigen also, dass der Coëfficient 0,375 in keinem Falle richtig ist.

Hr. Rudberg hat bei seinen Versuchen für die Ausdehnung der atmosphärischen Luft im Mittel bei seiner ersten Arbeit 0,3647 und bei der zweiten 0,36457, oder im Mittel von beiden 0,36463 erhalten, der Verf. hingegen 0,3665, wobei bemerkenswerth ist, dass der kleinste Werth desselben noch immer 0,3650 ist. Die Verschiedenheit zwischen beiden Resultaten wird aber noch grösser, wenn man bedenkt, dass die von Hrn. Rudberg gefundene Zahl die Ausdehnung bezeichnet von 0° bis zur Temperatur des kochenden Wassers unter $0{,}76M^{m}$ Druck, und die, welche der Verf. erhalten hat, die Ausdehnung bis zur Temperatur des kochenden Wassers unter dem Druck von 28 Zoll Par. Diese beiden Temperaturen sind aber verschieden, und reducirt man den Ausdehnungs-Coefficienten 0,3665 für den Druck von $0{,}76M^{m}$, so ergiebt sich derselbe = 0,366782.

Den Grund der Verschiedenheit zwischen diesem und dem Rudberg'schen Resultate, die, so gering sie auch ist, sich

in jedem einzelnen Versuche ganz bestimmt ausspricht, hat der Verf. bis jetzt noch nicht auffinden können, er hofft indessen, dass es ihm bei der Fortsetzung dieser Arbeit gelingen werde.

XXII.
Ueber die Frage, ob es galvanische Ketten ohne primitive Action gebe, und über die Bildung der Eisensäure auf galvanischem Wege.

Von

POGGENDORFF.

(Aus den Ber. der Berl. Acad.)

Unter den verschiedenen Einwürfen, welche man gegen die sogenannte chemische Theorie des Galvanismus erhoben hat, ist unstreitig der wichtigste der, *dass die elektromotorische Kraft einer volta'schen Kette, oder anders gesagt, die von einer solchen Kette bei gleichem Widerstande in bestimmter Zeit entwickelte Elektricitätsmenge im Allgemeinen niemals der vor dem Schlusse der Kette stattfindenden chemischen Action proportional geht, weder deren Intensität, noch deren Quantität.*

Aus dieser unbestreitbaren und ganz allgemeinen Thatsache haben die Anhänger der Contacttheorie den einfachen Schluss gezogen, dass die chemische Action als solche nicht die erste Ursache der Erregung volta'scher Ströme sein könne. Darauf ist von den Gegnern dieser Theorie, welche sich hier nur durch sehr unhaltbare Hypothesen zu helfen wissen (z. B. Annahme einer theilweise unmittelbaren Wiedervereinigung der getrennten Elektricitäten, oder Unterscheidung von zweierlei chemischen Actionen, von denen blos eine stromerregend wirke), erwiedert worden, dass, wenn gleich im Allgemeinen eine Proportionalität zwischen der primitiven chemischen Action und der elektromotorischen Kraft nicht vorhanden sei, dennoch auch *kein Strom erregt werde, wo diese Action fehlt.*

De la Rive und Faraday haben diess als allgemeinen Satz hingestellt, und namentlich der Letztere sagt noch in seiner neuesten Abhandlung, er habe ängstlich nach einem Falle vom Gegentheil gesucht, aber keinen finden können.

So allgemein aufgestellt, kann aber diese Behauptung wohl nicht als Ausdruck der Erfahrung angesehen werden. Gewiss

unterliegt es keinem Zweifel, dass amalgamirtes Zink, frisch bereitet, in der Lösung eines neutralen Salzes, wie Kochsalz, Glaubersalz, Salpeter u. s. w., besonders wenn sie vorher luftfrei gemacht worden, keine chemische Einwirkung erleidet, und doch entsteht bei Verbindung mit einem andern Metalle augenblicklich ein kräftiger Strom, der an elektromotorischer Kraft sogar stärker ist als der von nicht amalgamirtem Zink, das brausend in Säuren aufgelöst wird. Selbst das nicht amalgamirte Zink zeigt, wenn man ihm eine frisch abgefeilte Oberfläche giebt, in solchen neutralen und luftleeren Salzlösungen so wenig Neigung zur Oxydation, dass es noch nach Tagen seinen vollen Metallglanz besitzt. Vom Cadmium, Eisen u. s. w. gilt dasselbe, und dennoch stellt sich auch in diesen Fällen bei Verbindung mit einem negativeren Metall sogleich ein lebhafter Strom ein.

Andrerseits ist aber nicht zu läugnen, dass es Fälle giebt, wo Mangel an Angriff der Flüssigkeit auf die Metalle der Kette mit gänzlicher oder fast gänzlicher Abwesenheit eines Stromes zusammenfällt. Ein solcher Fall z. B. ist der, wo *Eisen* und *Platin* mit *Aetzkalilauge* verknüpft werden. Der Strom ist zwar nicht völlig Null (selbst nach Faraday's eigner Erfahrung), aber doch ungemein schwach. Auf diesen Fall haben daher de la Rive und Faraday besonderes Gewicht gelegt, und namentlich ist der letzte Physiker noch neuerlich bemüht gewesen, Beispiele ähnlicher Art in grösserer Zahl zu sammeln.

Beide Physiker betrachten derlei Fälle als unübersteigliche Hindernisse für die Contacttheorie, indem sie voraussetzen, diese verlange, dass irgend zwei Metalle, die in der Spannungsreihe weit aus einander stehen, auch in jeglicher Flüssigkeit eine diesem Abstande entsprechende Kraft entwickeln müssen. Solch eine Einflusslosigkeit der Flüssigkeit ist aber in neuerer Zeit von den einsichtsvolleren Anhängern der Contacttheorie niemals behauptet worden; im Gegentheil nehmen diese, gestützt auf Thatsachen, noch Einwirkungen der Flüssigkeiten an, welche die Widersacher dieser Theorie ausser Acht lassen und die im gewöhnlichen Sinne nicht den chemischen Actionen beizuzählen sind, da sie nachweisbar nicht vom Acte einer Vereinigung oder Trennung der Körpertheilchen begleitet werden. Wir erinnern nur an die von Fechner sowohl galvanometrisch als

elektroskopisch nachgewiesenen Veränderungen des Platins in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Durch solche Veränderungen der Metalle lassen sich ungezwungen alle die Fälle erklären, wo bei mangelnder chemischer Action auch der Strom ausbleibt; ja, es ist mehr als wahrscheinlich, wie Fechner meint, dass der directe chemische Angriff der Flüssigkeit auf das *positive* Metall der Kette nur in sofern den Strom nicht erregt, sondern gestattet, als er durch Weglösen, d. h. stetes Erneuern der metallischen Oberfläche jene räthselhaften Veränderungen, welche das Auftreten des Stromes unterdrücken, hindert oder vernichtet, gleichwie in der Zinkeisenkette der Angriff der Säure auf das *negative* Metall, d. h. das Eisen, verhütet, dass an diesem die sogenannte Polarisation sich so stark wie am Kupfer ausbilden kann, und somit (wenigstens im Verein mit der ebenfalls dadurch herbeigeführten Schwächung des Uebergangswiderstandes) zur Ursache wird, dass der Strom dieser Kette unter den gewöhnlichen Umständen den einer aus Zink und Kupfer mit derselben Säure gebildeten bedeutend übertrifft *). Der Anhänger der Contacttheorie braucht also den Einfluss der chemischen Action auf das Erscheinen des Stromes nicht zu läugnen, aber er wird ihr immer nur einen secundären Antheil daran zugestehen; er wird das Ausbleiben des Stromes in Fällen der bezeichneten Art nicht der Wirkungslosigkeit, sondern einer eigenthümlichen hemmenden Wirkung der Flüssigkeit zuschreiben.

Jene Veränderungen unbekannter Art, welche in Aetzkalilauge die elektrische Differenz zwischen Eisen und Platin so gut wie völlig aufheben, sind zum Theil schon von Fechner nachgewiesen. Einen fernern Beweis für das Dasein derselben sieht der Verf. dieses Berichtes in dem Umstande, dass, wenn man durch eine solche Kette den Strom einer andern Kette, z. B.

*) Auf ähnliche Weise erklärt de la Rive die grössere Stromstärke der Zinkeisenkette. Wenn indessen der Act der Auflösung eines Metalles eine so maasslose Quelle von Elektricität wäre, wie dieser Physiker anderweitig annimmt, so müsste doch, sollte man meinen, das Eisen einen schwächern Strom geben als das Kupfer, welches nicht angegriffen wird, also, im Sinne der chemischen Theorie gesprochen, der am Zink entwickelten Elektricität nicht entgegenwirkt.

einer Grove'schen, leitet, und zwar so, dass der Sauerstoff des zersetzten Wassers zum Eisen geführt wird, dieser sich (abgerechnet in dem weiterhin beschriebenen eigenthümlichen Falle) nicht mit dem Eisen verbindet, sondern gasförmig entweicht. Dasselbe ist der Fall bei einer aus Eisen, Silber und starker Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebildeten Kette, einer Kette, die gleichfalls keine primitive chemische Action und keinen Strom darbietet. Auch hier bewirkt ein durchgeleiteter elektrischer Strom keine Oxydation oder Auflösung des Eisens; vielmehr wird an diesem der Sauerstoff gasförmig entwickelt und zugleich, wenn der Strom hinlänglich stark ist, Silberhyperoxyd ausgeschieden, während eine Silberplatte, statt dieses Eisens genommen, unter denselben Umständen sich oxydirt und auflöst. Das sonst so leicht oxydirbare Eisen ist es hier also weniger als das Silber; es befindet sich demnach in einem der Zustände, die man neuerdings mit dem Namen *passiv* belegt hat.

Obgleich nach diesen Erfahrungen die Wirkungslosigkeit einer Kette aus Eisen, Platin und Aetzlauge nicht mehr auffallend sein kann, so schien es doch dem Verfasser möglich, dass die eigenthümliche Wirkung des Aetzkali's, welcher nach der Contacttheorie die Abwesenheit oder richtiger die grosse Schwäche des Stromes zugeschrieben werden muss *), mehr das Platin als das Eisen treffe, mithin ein kräftigerer Strom entstehen werde, wenn man diese Wirkung vom Platin abhalte.

Demgemäss füllte er ein poröses Thongefäss mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht und stellte es in Kalilauge (1 Th. Kali mit 4 Th. Wasser), tauchte darauf das Platin in die Säure und das Eisen in das Alkali. Als er nun die Metalle mit der Sinusbussole verband, erhielt er einen Strom, der mindestens 50mal stärker war, als im Falle die beiden Metalle in der Kalilauge standen, und doch erlitt das Eisen so wenig wie im frühern Falle einen chemischen Angriff von der Flüssigkeit.

Die Gegner der Contacttheorie pflegen dergleichen Fälle von Stromerregung durch eine chemische Wirkung der Flüs-

---

*) In der That erhält man mit Platin und Eisen in Aetzkalilauge immer einen Strom, besonders wenn das Platin zuvor ausgeglüht worden, nur ist er sehr schwach und verliert selbst diese geringe Stärke schon nach kurzer Zeit.

gkeiten auf einander zu erklären. Diese Erklärung ist indes- n rein hypothetisch, denn wiewohl es nicht geläugnet werden nn und noch aus den neueren Versuchen von Fechner her- rgeht, dass Flüssigkeiten elektromotorisch auf einander wir- n, so ist doch gar nicht erwiesen, dass diese Wirkung aus m Acte der chemischen Verbindung entspringe; sie kann en so wohl eine Folge des blossen Contacts sein. Es spre- en dafür dieselben Gründe, welche schon bei der Wirkung vischen Metallen und Flüssigkeiten angeführt wurden; die ektromotorische Kraft, welche zum Vorschein kommt, ist ganz abhängig von der Grösse der Berührungsfläche, d. h. von der enge der sich vereinigenden Flüssigkeiten, und eben so wenig ht sie in einem directen Zusammenhange mit der Intensität r chemischen Verwandtschaft beider Flüssigkeiten, so weit ir diese Verwandtschafts-Intensität beurtheilen können. Man rd gezwungen, auch hier gerade so viel der erregten Elek- cität unmittelbar wieder verschwinden zu lassen, oder so viel cale Action zu creïren, als nöthig ist, um die Erfahrung mit r Theorie in Einklang zu bringen.

Indessen ist es Thatsache, dass Flüssigkeiten elektromo- risch auf einander wirken, und so kann denn auch in dem wähnten Falle, wo *Eisen* in *Kalilauge* und *Platin* in *Sal- tersäure* mit einander in Berührung stehen, ein Theil des Stro- s aus dieser Quelle entspringen.

Es kommt nur darauf an, zu zeigen, dass *nicht* das *Ganze*, ndern blos ein *Theil* des Stromes diesen Ursprung haben könne.

Einen directen und recht entscheidenden Beweis davon zu ben, ist für jetzt unmöglich, da man keine Methoden besitzt, e elektromotorische Kraft, die sich in Berührung zweier Flüs- gkeiten entwickelt, numerisch zu bestimmen.

Das von Fechner angewandte Verfahren kann nur dazu nen, das Dasein einer solchen Kraft nachzuweisen, nicht aber e Grösse derselben zu messen.

Es werden nämlich dazu immer drei Flüssigkeiten a, b, c erfor- rt, die in der Ordnung a, b, c, a einander berühren. Der Strom, den n durch Eintauchung zweier Platinplatten in die beiden äusseren, t a gefüllten Gefässe erhält, ist demnach das Resultat *dreier* ektromotorischen Kräfte, nämlich zwischen a und b, b und c, c und a.

Daher machen es denn Fechner's Versuche auch blos

wahrscheinlich, nicht gewiss, dass Kalilauge und Salpetersäure bei gegenseitiger Berührung nur eine geringe elektromotorische Kraft entwickeln.

Ein besserer Beweis, dass bei der erwähnten *Eisenplatinkette* wenigstens nicht das Ganze der Kraft aus der wechselseitigen Berührung der Flüssigkeiten entspringe, schien dem Verfasser, müsse hervorgehen, wenn das *Eisen* in der Kalilauge gegen eine *zweite Platinplatte* vertauscht werde.

Eisen und *Platin* werden beide nicht direct von Kalilauge angegriffen. Wenn also in den erwähnten Fällen der *Strom* oder, genauer genommen, die *elektromotorische Kraft* blos aus der gegenseitigen Berührung der Kalilauge und Salpetersäure entsteht, so scheint es, müsse es keinen Unterschied machen, ob man Eisen oder Platin in die Lauge tauche.

Allein die Erfahrung lehrt das Gegentheil. — Bei Anwendung von *Eisen* ist der *Strom* wie die *elektromotorische Kraft* bedeutend *stärker* als bei Anwendung von *Platin*, zu Folge einer gemachten Messung *mehr als doppelt* so stark.

Der Verfasser würde diese Thatsache für einen ganz entscheidenden Beweis zu Gunsten der Contacttheorie halten, wenn nicht hier ein Umstand störend einträte, der schon in so vielen Fällen die Beweisführung erschwert, schon zu so manchen irrigen Folgerungen geführt hat.

Der Strom der erwähnten Ketten, ungeachtet die negative Platte derselben in Salpetersäure steht, ist nämlich kein constanter, sondern ein abnehmender, und er nimmt bei der Becquerel'schen oder *Platinplatinkette* bei weitem rascher ab, als bei der *Eisenplatinkette*.

Die Anhänger der chemischen Theorie erklären die Stromabnahme in dergleichen Fällen aus der eintretenden Vermischung der Flüssigkeiten. Die Erklärung mag, wenn man die Flüssigkeiten durch eine sehr dünne, leicht durchdringliche Scheidewand trennt, richtig sein; allein wenn man zu dieser Trennung ein poröses Thongefäss von gehöriger Beschaffenheit anwendet, ist sie bestimmt unrichtig.

Als der Verf. bei denselben Flüssigkeiten, die ihm mit 2 Platinplatten einen sehr rasch abnehmenden Strom gegeben hatten, das *Platin* in dem *Kali* durch *Eisen* ersetzte, erhielt er

sogleich einen weit beständigern Strom, dessen langsame Abnahme innerhalb einer Stunde keinen raschern Gang erlangte.

Es ist also klar, dass bei zweckmässiger Einrichtung des Apparates die Abnahme des Stromes dieser Ketten, wenigstens in der ersten Stunde, nicht aus einer eintretenden Vermischung der Flüssigkeiten erfolgt, sondern aus einer Polarisation oder sonstigen Veränderung der *positiven* Platte, die stärker ist und schneller eintritt, wenn diese Platte aus *Platin*, als wenn sie aus *Eisen* besteht.

Diese Polarisation oder anderweitige Veränderung hindert nun, aus dem Vergleich des Stromes der Eisenplatinkette mit dem der Platinplatinkette einen ganz so strengen Schluss zu Gunsten der Contacttheorie zu ziehen, als sonst möglich wäre *).

Allein dennoch scheint dieser Vergleich einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für die Contacttheorie zu liefern; denn selbst im ersten Moment der Eintauchung, wo doch die Polarisation nur noch schwach sein könnte, giebt das *Platin*, als positives Metall in Kalilauge gestellt, einen kaum halb so starken Strom als das *Eisen*.

Immer wird diese Erscheinung ein schwer zu lösendes Räthsel bleiben für eine Theorie, welche die verschiedenartige Natur der Metalle ganz unberücksichtigt lässt, für welche alle Metalle gleich sind und gleich sein müssen, sobald sie nur von der Flüssigkeit entweder keinen oder einen gleichen chemischen Angriff erfahren.

Zum Schlusse dieser Betrachtung theilt der Verf. noch eine Thatsache mit, die recht in's Klare setzt, wie wenig die elektromotorische Kraft einer volta'schen Kette dem chemischen Angriffe auf das positive Metall derselben proportional geht.

Eine *Eisenplatinkette*, bei welcher das Eisen in verdünnter Schwefelsäure (1 Gewichtsth. concentrirter und 4 Gwth. Wasser) und das Platin in Salpetersäure von 1,33 stand, gab

*) Der Verf. hat bisher noch nicht Gelegenheit gehabt, hier die Compensationsmethode anzuwenden; er hofft es aber nächstens nachholen zu können.

eine elektromotorische Kraft = 18,3 *). Ersetzte man in dieser Kette die Schwefelsäure durch Aetzkalilauge (1 Gwth. Kali und 4 Gwth. Wasser), so sank die Kraft auf 6,9, weil, wie die Anhänger der chemischen Theorie sagen werden, das Eisen nunmehr keinen chemischen Angriff erfuhr.

Betrachte man nun aber das Verhältniss zweier analoger *Zinkplatinketten*. Die mit Schwefelsäure construirte zeigte eine elektromotorische Kraft = 26,6, die mit der Kalilauge eine = 34,9, eine Kraft, die *fast ein Viertel stärker ist als die stärkste der bisher dargestellten Ketten* (d. h. einer mit rother rauchender Salpetersäure construirten Grove'schen), so dass diese Combination sogar in praktischer Hinsicht Beachtung finden könnte, zumal man das Zink dabei nicht zu amalgamiren braucht, wenn nicht andrerseits die Kalilauge zu kostbar wäre und die Thongefässe durch den entstehenden und in ihren Poren krystallisirenden Salpeter zu schnell zertrümmert würden.

Hier hat man also gerade das umgekehrte Verhältniss, und doch wird das Zink von Kalilauge ungleich weniger angegriffen als von Schwefelsäure. Woher nun die grosse Stärke der Kraft im ersten Falle? Von der chemischen Action der Kalilauge auf die Salpetersäure nicht! Denn dann müsste diese Action mindestens eine Kraft von 34,9 — 26,6 = 8,3 entwickeln, d. h. eine Kraft, die mehr als doppelt so gross wäre wie die der Becquerel'schen Kette, deren Kraft doch gerade aus dieser Action entspringen soll.

Um den Beweis zu vollenden, mag endlich noch gesagt sein, dass *Zinn* in Kalilauge, combinirt mit *Platin* in Salpetersäure, einen Strom giebt, der mindestens 5mal schwächer ist als der der Becquerel'schen Kette. Und doch erleidet das Zinn, wenn auch nur einen schwachen, doch sicher einen stärkern chemischen Angriff von der Kalilauge als das Platin.

---

*) Zum Verständniss dieser Zahlen muss man wissen, dass, wenn die Widerstände, gemessen in Zollen Neusilberdraht von 1/6 Linie Durchmesser, einen gleichen Werth wie die elektromotorischen Kräfte erhalten, die Stromstärken also = 1 werden, diese eine solche Grösse haben, dass sie durch Wasserzersetzung nahe 14,5 Cb. C. Knallgas bei 0° und 0,76 Mm. in einer Minute liefern.

Bildung der Eisensäure auf galvanischem Wege.

Die eben beschriebenen Versuche haben dem Verf. Gelegenheit gegeben, eine Thatsache zu beobachten, die in physikalischer und chemischer Hinsicht von gleichem Interesse ist.

Das zu diesen Versuchen angewandte Eisen war *Schmiedeeisen*, Eisenblech von der besten Qualität. Ein solches Eisen, in Kalilauge gestellt und mit dem in Salpetersäure stehenden *Platin* verknüpft, giebt Sauerstoffgas, ohne dass, wie schon bemerkt, eine Oxydation an demselben stattfindet.

Dasselbe ist der Fall mit *Graphit*, *Platin*, *Palladium*, *Gold*, *Nickel*, *Kobalt* und *Zinn*, wenn sie statt des Eisens genommen werden.

Auch *Silber*, *Kupfer*, *Antimon*, *Wismuth*, *Blei*, *Cadmium* und, was gewiss merkwürdig ist, selbst *Zink* liefern Sauerstoffgas; aber neben dieser Gasentwickelung findet noch eine sichtbare Oxydation, ein Anlaufen der Metalle statt.

Besonders auffallend ist diese Erscheinung beim *Silber* und *Blei*. Beide Metalle bekleiden sich rasch mit einem schwarzen Ueberzuge (beim Silber wahrscheinlich aus Hyperoxyd bestehend), und erst nachdem dieser Ueberzug sich gebildet hat, tritt die Sauerstoffentwickelung ein.

Ganz anders wie alle die eben genannten Metalle verhält sich aber das *Gusseisen*, welches der Verf. zufällig gerade zuerst zu seinen Versuchen nahm.

Das Gusseisen hüllt sich sogleich in eine schön weinrothe Atmosphäre ein, die sich in dunkeln Wolken durch die ganze Flüssigkeit verbreitet und diese nach kurzer Zeit so tief färbt, dass sie fast schwarz erscheint und die schöne Medocfarbe nur noch an den Rändern beim Durchsehen nach einem hellen Gegenstande erblicken lässt.

Wenn man die Kalilauge absondert und genau betrachtet, so bemerkt man ein schwaches Petilliren in sehr kleinen Bläschen, und zugleich verändert die Flüssigkeit ihre Farbe. Sie wird braunroth, trübe und nach einiger Zeit, manchmal nach einer halben Stunde, hat sie sich ganz entfärbt, während auf dem Boden ein brauner Niederschlag abgesetzt ist.

Diese Veränderung wird nicht durch den elektrischen Strom verhütet, denn sie tritt schon ein, während noch das Eisen mit dem Platin zur Kette geschlossen ist. Sehr rasch, sogar au-

genblicklich erfolgt sie dagegen, sowie man die Kalilauge bis zum Sieden erhitzt.

Anfänglich war der Verf. geneigt, diese Erscheinung auf Rechnung eines Mangangehaltes des Eisens zu setzen; allein eine nähere Betrachtung der Umstände und besonders eine chemische Untersuchung des mit der Zeit sich absetzenden braunen Niederschlages, die nichts als Eisenoxyd darin erkennen liess, gab die Ueberzeugung, dass die Färbung der Flüssigkeit nur von *Eisensäure* oder vielmehr von *eisensaurem Kali* herrühren konnte *).

Die Bildung der Eisensäure unter diesen Umständen ist wohl leicht zu erklären; man muss sie auf Rechnung der sogenannten prädisponirenden Verwandtschaft setzen, die hier unter Einfluss des elektrischen Stromes den Sauerstoff entweder unmittelbar mit dem Eisen verbindet, da hier der Säure sogleich Kali dargeboten wird, oder zuvörderst *Kaliumhyperoxyd* bildet und durch dieses die Entstehung des eisensauren Kali's vermittelt.

Dennoch aber bleibt der Process in doppelter Rücksicht recht interessant, einmal, weil sich hier auf galvanischem Wege eine Säure mit so grosser Leichtigkeit bildet, die Frémy, ihr Entdecker, und andere Chemiker durch rein chemische Mittel bisher nur höchst schwierig haben darstellen können, — und dann, weil sie nur mit Gusseisen, nicht mit Schmiedeeisen entsteht.

Dieser letzte Umstand ist gewiss sehr räthselhaft. Der Verf. hat mannigfaltige Versuche gemacht, um auf den Grund der Erscheinung zu kommen, aber bisher sind sie alle fruchtlos gewesen.

Niemals ist es ihm gelungen, aus *Schmiedeeisen* Eisensäure darzustellen, eben so wenig aus *Stahl* **).

---

*) Manganhyperoxyd (Graubraunsteinerz), statt des Eisens genommen, entwickelt in der Hauptsache auch nichts als Sauerstoffgas. Erst nach längerer Zeit bemerkt man in der Kalilauge vereinzelt einen schwach gefärbten Faden, aber nicht von rother, sondern von grüner Farbe.

**) Beim Stahle sah der Verf. zuweilen einen vereinzelten rothen Faden, und beim Schmiedeeisen zeigte die Flüssigkeit erst nach langer Unterhaltung der Operation eine so geringe Spur von Färbung, dass sie nur durch den Vergleich mit nicht gebrauchter Kalilauge bemerkbar war.

Ja, nicht einmal jedes Gusseisen lieferte die Säure. Von viererlei Eisen, aus dem der Verf. sich in der königl. Eisengiesserei hierselbst hatte Platten verfertigen lassen, zeigten nur zwei die Erscheinung, nämlich das *Wiesenerzeisen* und das *englische Roheisen*. Dagegen gab *schlesisches Coakeisen* gar keine Eisensäure und *schlesisches Holzkohleneisen* nur eine höchst unbedeutende Spur.

Der Verf. glaubte anfangs, die Stärke des elektrischen Stromes bedinge die Verschiedenheit, und er maass daher dieselbe bei einer aus *Schmiedeeisen* und einer aus *Gusseisen* gebildeten Kette.

Allein die Messung ergab für die *Gusseisenkette*, also für den Fall der *Bildung* von *Eisensäure*, nur eine sehr unbedeutend grössere Stromstärke und elektromotorische Kraft als für eine *Schmiedeeisenkette* von gleichen Dimensionen.

Er konnte auch den Strom der *Gusseisenkette* durch Verlängerung des Schliessdrahtes bedeutend schwächer machen als den der *Schmiedeeisenkette*, und dennoch fuhr die erstere fort, Eisensäure zu bilden, während die letztere keine gab.

Die nahe Gleichheit der Stromstärke beider Eisenketten bei Gleichheit ihrer Dimensionen scheint ihm in theoretischer Hinsicht von Interesse zu sein, denn sie beweist, dass es für die Stromstärke (und auch für die elektromotorische Kraft) gleichgültig ist, ob die abgeschiedenen Stoffe (hier der Sauerstoff) frei entweichen oder sich mit den Metallen verbinden. Sie widerlegt die von Grove und Anderen aufgestellte Ansicht, als werde das Wasser leichter durch den elektrischen Strom zersetzt, wenn der Sauerstoff Gelegenheit findet, sich mit dem positiven Metall der Kette zu vereinigen. Auch möchte sie überhaupt wohl nicht die Ansicht unterstützen, dass bei der chemischen Verbindung zweier Körper viel Elektricität erregt oder verschluckt werde.

Uebrigens ist eine gewisse Intensität des Stromes zur Bildung der Eisensäure nöthig. Als der Verf. zwei gusseiserne Platten in Kalilauge tauchte und darauf mit den Metallen einer einfachen Grove'schen Kette verband, war der Strom, vermöge der Dimensionen des Systems, nur schwach. In diesem Falle bildete sich auch nur wenig Eisensäure. Dagegen entstand Oxyd auf der positiven Platte, was dem Verf. beim Schmiedeeisen

nicht vorgekommen ist und beweist, dass unter diesen Umständen das Gusseisen überhaupt eine grössere Neigung zur Oxydation besitzt als das Schmiedeeisen.

Andrerseits ist eine erhöhte Intensität des Stromes, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, der Bildung der Eisensäure nicht schädlich. Wenn man zwei Grove'sche Ketten zur Säule verbindet und den Strom dieser Säule mittelst gusseiserner Platten in Kalilauge leitet, so erhält man die Eisensäure sehr leicht und reichlich.

Der Verf. hält sogar diese Darstellungsweise für viel besser als die anfänglich angewandte, da man dabei die Kalilauge nicht mit einem Thongefäss in Berührung zu setzen braucht, also die erstere nicht verunreinigt und das letztere nicht zertrümmert, was unfehlbar immer nach einiger Zeit geschieht.

Ein geringer Nachtheil dieser Darstellungsweise besteht darin, dass ein Theil der gebildeten Eisensäure wieder verloren geht, nämlich durch Reduction derselben an der negativen Platte. Dieser kleine Verlust wird aber reichlich aufgewogen durch die grössere Menge von Säure, die sich an der positiven Platte bildet.

Dass hier gesagt wird: „*kleiner Verlust*," kann auffallend klingen, denn man könnte meinen, es müsste an der negativen Platte gerade so viel Eisensäure zersetzt werden, als an der positiven gebildet wird. Das ist aber nicht der Fall (*vermuthlich deshalb, weil die Eisensäure kein Elektrolyt ist*). Immer wird an der negativen Platte mehr Wasserstoff entwickelt als Eisen abgeschieden, also wird mehr Wasser als Eisensäure zersetzt.

Andrerseits wird an der positiven Platte *unter allen Umständen*, man mag eine einfache Kette oder eine Säule anwenden, immer neben der Eisensäure auch *Sauerstoff* gasförmig entwickelt, und zwar bei der Säule mehr als bei der Kette.

Es wäre demnach wohl möglich, dass man bei *hinlänglicher Steigerung* der Intensität des Stromes, selbst mit Gusseisen, zuletzt nur *Sauerstoffgas* und keine *Eisensäure* bekäme.

Diese nebenhergehende Sauerstoffentwickelung ist ein Uebelstand, in sofern sie verhindert, die Zusammensetzung der Eisensäure auf galvanischem Wege zu bestimmen.

Klar ist nämlich, dass die zum positiven Pole geführte Sauer-

stoffmenge das Aequivalent von der am negativen Pole entwickelten Wasserstoffmenge ist. Würde nun die erstere gänzlich mit dem Eisen verbunden, gleichviel ob *vorübergehend* oder *bleibend*, so würde man aus letzterer den Sauerstoffgehalt der Eisensäure berechnen können, während deren Eisengehalt sich aus dem abgeschiedenen Eisenoxyd ergäbe.

Das freie Entweichen von Sauerstoff und auch die Ungewissheit, ob blos *eine* Eisensäure gebildet werde, erlauben aber nicht die Anwendung dieser Methode.

Die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit der Säure hat den Verf. abgehalten, irgend einen Versuch zu ihrer oder ihres Salzes Abscheidung zu machen. Wenn eine solche Abscheidung überhaupt möglich ist, so wird sie sich nur in sehr niedriger Temperatur bewerkstelligen lassen.

Schliesslich erlaubt sich der Verfasser, noch die Vermuthung auszusprechen, dass die Eisensäure, welche bekanntlich auch, wenn gleich in geringer Menge, in hoher Temperatur entsteht, in der Natur gebildet vorkommen möge, z. B. als das Färbende im Amethyste, worin, freilich ältere, Analysen, ausser Kieselerde auch Eisen neben einer Spur von Mangan aufgefunden haben.

XXIII.

Untersuchungen über den Moder.

Von

R. HERMANN.

(Schluss der Bd. XXIII. S. 386 abgebrochenen Abhandl.)

A. Ueber die Quellsäuren.

Es ist bekannt, dass Berzelius in der Porlaquelle in Ostgothland eine eigenthümliche Säure entdeckte, die er *Quellsäure* nannte. Seitdem fand man Quellsäure in noch anderen Mineralwässern, im Torfe und in der Ackererde; auch machte ich schon darauf aufmerksam, dass Quellsäure entstehe, wenn man humussaure und modersatzsaure Alkalien der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetze.

Bei meinen fortgesetzten Untersuchungen über den Moder

zeigte es sich jedoch, dass mehrere der als Quellsäure in Anspruch genommenen Substanzen eine abweichende Zusammensetzung hatten, weshalb ich die Benennung von Quellsäure in Zukunft nur als eine allgemeine, einer ganzen Gruppe von Modersubstanzen angehörige Bezeichnung brauchen werde.

Charakteristik der Quellsäuren.

Die Quellsäuren sind zur Classe der Modersubstanzen gehörige organische Säuren, die gelöst bleiben, wenn man einen alkalischen Auszug von quellsäurehaltigem Moder mit Essigsäure übersäuert und die saure Flüssigkeit mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt, die aber in Verbindung mit Kupferoxyd und Wasser niederfallen, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt.

Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die Quellsäuren von den anderen Modersubstanzen, namentlich von den verschiedenen Arten von Moderkohle und von dem Nitrolin, die von den Alkalien nicht gelöst werden, von den Humussäuren, die aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt werden, von den Modersatzsäuren (Quellsatzsäuren), die in Essigsäure löslich sind, die aber aus der mit Essigsäure übersäuerten Flüssigkeit durch essigsaures Kupferoxyd als modersatzsaures Kupferoxyd niederfallen, und endlich von dem Humusextracte, welches aus seiner Lösung nicht durch essigsaures Kupferoxyd abgeschieden wird, auch dann nicht, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak übersetzt.

In Betreff der Gruppirung der Elemente in den Quellsäuren kann ich bis jetzt Folgendes sagen: Wenn die Humussäuren, die Modersatzsäuren und das Humusextract betrachtet werden können entweder als reine Hydrate des Kohlenstoffes $C\dot{H}_m$ oder als Hydrate von Kohlenstoff, in denen eine Anzahl der Sauerstoffatome des darin enthaltenen Wassers durch eine gleiche Anzahl von Stickstoffatomen ersetzt sind $= \frac{O+N}{CH_m}$; so sind die Quellsäuren Oxyde dieser reinen oder stickstoffhaltigen Kohlenhydrate, mithin $= C\dot{H}_m + O_n$ oder $= \frac{O+N}{CH_m + O_n}$. Setzt man $C\dot{H}_m = R$ und $\frac{O+N}{CH_m} = R'$, so sind die Quellsäuren $= R + 2O$ und $= R' + 2O$.

Bis jetzt kenne ich drei Arten von Quellsäuren, nämlich: Humusquellsäure, Torfquellsäure und Anitrokrensäure. Alle drei Arten haben die allgemeinen chemischen Eigenschaften der von Berzelius in der Porlaquelle entdeckten Quellsäure, weshalb ich in dieser Beziehung auf die bekannte Arbeit von Berzelius über die Porlaquellsäure verweise.

I. *Ueber die Humusquellsäure und ihre gemeinschaftliche Entstehung mit Torfsatzsäure aus holzhumussauren Salzen.*

Wenn man eine Lösung von Holzhumussäure in überschüssigem Alkali der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzt, so wird ziemlich schnell ein Gemenge von Stickstoff- und Sauerstoffgas absorbirt. — Ueberschüssiges holzhumussaures Kali absorbirte in 24 Stunden von 100 Raumth. Luft 9—20 Raumth. — Hierbei wird keine Kohlensäure erzeugt und überhaupt keine andere Substanz gebildet als Torfsatzsäure und eine zur Gruppe der Quellsäuren gehörige Säure, die ich *Humusquellsäure* nennen werde.

20 Gran Holzhumussäure wurden in überschüssiger Natronlauge gelöst und 8 Tage lang in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure übersäuert, wobei ein Gemisch von unveränderter Holzhumussäure und gebildeter Torfsatzsäure niederfiel. Dieser Niederschlag wurde, nachdem er ausgewaschen worden war, noch feucht mit einer Lösung von essigsaurem Natron angerührt, die Masse im Wasserbade zur Trockne eingedampft und hierauf mit Wasser ausgelaugt. Hierbei löste sich torfsatzsaures Natron auf und die unveränderte Holzhumussäure blieb ungelöst. Die Lösung der Torfsatzsäure wurde mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt. — Die von der Holzhumussäure und Torfsatzsäure befreite Flüssigkeit wurde mit Ammoniak saturirt und hierauf durch basisches essigsaures Blei die darin enthaltene Humusquellsäure abgeschieden. Man erhielt auf diese Weise aus 20 Gran Holzhumussäure:

13,395 Gran unverändert gebliebene Holzhumussäure,
4,200 — gebildete Torfsatzsäure,
1,445 — — Humusquellsäure,

19,040 Gran.

Dass die hierbei erzeugte Art von Modersatzsäure Torf-

satzsäure war, habe ich durch die Analyse ihres Kupfersalzes mit Bestimmtheit ausgemittelt. Das Kupfersalz bestand nämlich aus:

11,25	Kupferoxyd,
88,75	Torfsatzsäure,
100,00,	

und 100 Th. der in diesem Kupfersalze enthaltenen Satzsäure bestanden aus:

Kohlenstoff	63,43
Wasserstoff	4,06
Stickstoff	7,73
Sauerstoff	24,78
	100,00.

Diess entspricht der Formel der Torfsatzsäure, welche giebt:

			Für 100 Th. ber.
C_{30}	=	2292,0 =	63,53
H_{24}	=	149,7 =	4,15
N_3	=	265,5 =	7,36
O_9	=	900,0 =	24,96
1 At. Torfsatzsäure	=	3607,2	100,00.

Ueber die Art der Entstehung der Torfsatzsäure aus Holzhumussäure durch Einwirkung von Basen kann jetzt weiter kein Zweifel stattfinden. Ein Blick auf die Formeln beider Substanzen lehrt, dass diese Umwandlung blos durch Abgabe von Wasser erfolge, denn:

Holzhumussäure

$$3(C_{70}H_{70}O_{28}N_7) = \begin{cases} 7(C_{30}H_{24}O_9N_3) = \text{Torfsatzsäure}, \\ 21(\quad H_2O \quad) = \text{Wasser}. \end{cases}$$

Es verwandeln sich also durch Einwirkung von Basen 3 At. Holzhumussäure in 7 At. Torfsatzsäure und 21 At. Wasser.

Jetzt haben wir noch die Humusquellsäure näher zu betrachten. — Ich habe ihre Verbindungen mit Bleioxyd und mit Kupferoxyd untersucht.

Das humusquellsaure Bleioxyd ist ein basisches Salz. Im frisch gefällten Zustande bildet es einen flockigen, etwas gelblich gefärbten Niederschlag. Nach dem Trocknen bei 80° R. bleibt ein gelblich gefärbtes Pulver, das, bis 150° R. erhitzt, nichts

eiter an Gewicht verliert und daher wasserfrei ist. 100 Th. umusquellsaures Bleioxyd bestanden aus:

	a.	b.	Im Mittel:
Humusquellsäure	23,00	23,75	23,375
Bleioxyd	77,00	76,25	76,625
	100,00	100,00	100,000.

Nimmt man an, dass dieses Bleisalz 6 At. Bleioxyd entlte, so wiegt das At. Humusquellsäure 2550,2. — Bei der Anae des Bleisalzes erhielt man für 100 Th. der Humusquellsäure

Kohlenstoff	53,11
Wasserstoff	4,47
Stickstoff	6,60
Sauerstoff	35,82
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

		Für 100 Th.
C_{18}	= 1375,2	53,63
H_{18}	= 112,3	4,38
N_2	= 177,0	6,90
O_9	= 900,0	35,09
gw. d. Humusquellsäure	2564,5	100,00.

Das humusquellsaure Bleioxyd besteht also aus:

6 $\dot{P}b$	= 8364,0	76,54
1 Humusquellsäure	= 2564,5	23,46
At. 6fach-basisches humusquells. Bleioxyd	10928,5	100,00.

Das humusquellsaure Kupferoxyd bildet im frisch gefällten ustande einen aufgequollenen graugrünen Niederschlag. Beim introcknen wird es dunkler und bildet zuletzt eine dem Huusextract-Kupferoxyd ähnliche braungrüne brüchige Masse. 10 Th. der bei 80°R. getrockneten Verbindung gaben:

Kupferoxyd	50,0
Humusquellsäure und Wasser	50,0
	100,0.

Bei der Analyse des Kupfersalzes erhielt man für 100 Th. r darin enthaltenen flüchtigen Bestandtheile:

Kohlenstoff	47,60
Wasserstoff	5,01
Stickstoff	6,11
Sauerstoff	41,28.

Diess entspricht der Formel:

			Für 100 Th.
C_{18}	=	1375,2	47,39
H_{24}	=	149,7	5,16
N_2	=	177,0	6,09
O_{12}	=	1200,0	41,36
		2901,9	100,00.

Das Kupfersalz enthält also 3 At. Wasser und es besteht daher aus:

			Ber.	Gef.
	$6\dot{Cu}$	= 2974,2	50,61	50,0
	$3\dot{H}$	= 337,5	49,39	50,0
1At. Humusquellsäure		= 2564,5		
1 At. 6fach-basisches humusquellsaures Kupferoxyd		= 5876,2	100,00	100,0.

Jetzt, nachdem wir die Zusammensetzung der Humusquellsäure kennen gelernt haben, wird es leicht sein, ihre Entstehung aus Holzhumussäure zu erklären. Da die gleichzeitig entstehende Torfsatzsäure aus der Holzhumussäure blos durch Wasserverlust der letztern entstand, so folgt, dass die beobachtete Absorption eines Gemenges von Stickstoff- und Sauerstoffgas allein der Bildung der Humusquellsäure beigemessen werden muss. Die Humusquellsäure ist also Holzhumussäure, verbunden mit mehr Stickstoff und Sauerstoff. Vergleichen wir nun die Formeln beider Substanzen, so haben wir:

Holzhumussäure

$$9(C_{70}H_{70}O_{28}N_7) + 63\,O + 7\,N = 35(C_{18}H_{18}O_9N_2) =$$

Humusquellsäure.

9 At. Holzhumussäure absorbiren also aus der atmosphärischen Luft 63 At. Sauerstoff und 7 At. Stickstoff und geben 35 At. Humusquellsäure.

Betrachten wir hingegen die Entstehung der Humusquellsäure im Zusammenhange mit der gleichzeitigen Entstehung der Torfsatzsäure, so haben wir:

Holzhumussäure

$$6(C_{70}H_{70}O_{28}N_7) + O_9 + N = \begin{cases} 5(C_{18}H_{18}O_9N_2) = \text{Humusquells.} \\ 11(C_{30}H_{24}O_9N_3) = \text{Torfsatzs.} \\ 33(\quad H_2\,O \quad) = \text{Wasser.} \end{cases}$$

Der Rechnung nach würden auf 1,445 Th. Humusquellsäure

4,470 Th. Torfsatzsäure entstehen; nach dem oben angeführten Versuche entstanden 4,200 Th.

II. *Ueber die Torfquellsäure und ihre Entstehung aus torfsatzsauren Alkalien.*

Wenn man Torfsatzsäure ($C_{30}H_{24}O_9N_3$) in überschüssigem Alkali löst und die Lösung der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzt, so wird hierbei ebenfalls Sauerstoff- und Stickstoffgas absorbirt. Diese Absorption findet aber mit viel weniger Energie statt als bei den humussauren Alkalien. Das Maximum der Absorption, welches ich bemerkte, betrug in 24 Stunden nur 4 p.C. des Luftvolumens, während humussaure Alkalien unter gleichen Umständen 9—20 p.C. absorbirten. — Hierbei verwandelt sich die Torfsatzsäure allmählig in eine Art von Quellsäure, die ich Torfquellsäure nennen werde.

Torfsatzsäure wurde in überschüssiger Aetznatronlauge gelöst und diese Lösung 8 Tage lang in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Nach Verlauf dieses Zeitraumes wurde die unveränderte Torfsatzsäure durch verdünnte Salpetersäure ausgefällt und die Flüssigkeit filtrirt. Letztere wurde hierauf mit Ammoniak saturirt und die Torfquellsäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd ausgefällt. Man erhielt hierbei aus 100 Th. Torfsatzsäure eine Quantität torfquellsaures Bleioxyd, welches 2 Th. wasserfreie Torfquellsäure enthielt.

Ich habe die Verbindungen der Torfquellsäure mit Bleioxyd und mit Kupferoxyd analysirt. — Die im wasserfreien Bleisalze enthaltene Torfquellsäure gab bei der Analyse für 100 Theile Torfquellsäure:

Kohlenstoff	41,65	44,05
Wasserstoff	5,00	5,60
Stickstoff	6,00	6,50.

Im Mittel also:

Kohlenstoff	42,85
Wasserstoff	5,30
Stickstoff	6,25
Sauerstoff	45,60
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

			Ber. für 100 Th.
C_{15}	=	1146,0	42,87
H_{24}	=	149,7	5,60
N_2	=	177,0	6,62
O_{12}	=	1200,0	44,91
1 At. Torfquellsäure	=	2672,7	100,00.

Die Torfquellsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde und dem Kupferoxyde in verschiedenen Proportionen. Von den Bleisalzen habe ich folgende beobachtet:

1) 3fach-basisches torfquellsaures Bleioxyd:

		Ber.	Gef.
3 $\dot{P}b$	= 4183,5	61,01	62,0
1 Torfquellsäure	= 2672,7	38,99	38,0
	6856,2	100,00	100,0.

2) 6fach-basisches torfquellsaures Bleioxyd:

		Ber.	Gef.
6 $\dot{P}b$	= 8367,0	75,79	76,25
1 Torfquellsäure	= 2672,7	24,21	23,75
	11039,7	100,00	100,00.

3) 9fach-basisches torfquellsaures Bleioxyd:

		Ber.	Gef.
9 $\dot{P}b$	= 12550,5	82,44	82,50
1 Torfquellsäure	= 2672,7	17,56	17,50
	15223,2	100,00	100,00.

Von diesen drei Salzen ist das 6fach-basische dasjenige, welches sich am häufigsten bildet. Es entsteht, wenn man eine saure Lösung von torfquellsaurem Bleioxyd mit Ueberschuss an Torfquellsäure mit überschüssigem Aetzammoniak präcipitirt. — Das 9fach-basische Salz entsteht, wenn man das 6fach-basische Salz in Säuren löst und durch überschüssiges Ammoniak fällt.

Alle diese Bleisalze erscheinen als flockige, etwas gelblich gefärbte Niederschläge, die zu einem gelblich gefärbten Pulver austrocknen.

Das torfquellsaure Kupferoxyd kann durch Fällung einer Auflösung eines torfquellsauren Salzes durch Kupfersalze bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak dargestellt werden. Wegen möglicher Einmengung von fremden basischen Kupfersalzen muss man des

ederschlag wiederholt in verdünnter Salpetersäure lösen und rch vorsichtiges Ausfällen mit Ammoniak reinigen.

Das torfquellsaure Kupferoxyd bildet im frisch gefällten Zuande einen graugrünen aufgequollenen Niederschlag, der zu ier dunkelgrünen brüchigen Masse austrocknet, die bei 80°R. ch Wasser zurückhält. Dieses Kupfersalz enthielt in 100 Th.:

Kupferoxyd	58,0
Torfquellsäure und Wasser	42,0
	100,0.

Und 100 Th. der in diesem Kupfersalze enthaltenen flüchen Bestandtheile bestanden aus:

Kohlenstoff	34,02	35,11
Wasserstoff	6,15	6,53
Stickstoff	5,00	5,25.

Im Mittel also aus:

Kohlenstoff	34,56
Wasserstoff	6,34
Stickstoff	5,12
Sauerstoff	53,98
	100,00.

Diess entspricht der Formel:

		Ber.
C_{15} =	1146,0	34,23
H_{36} =	224,6	6,70
N_2 =	177,0	5,28
O_{18} =	1800,0	53,79
	3347,6	100,00.

Das Kupfersalz bestand also aus:

		Ber.	Gef.
9 $\dot{C}u$	= 4461,3	57,13	58,0
6 $\dot{H}$	= 675,0	42,87	42,0
1 Torfquellsäure	= 2672,7		
	7809,0	100,00	100,0.

Die Umbildung der Torfsatzsäure in Torfquellsäure erfolgt ıter Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Stickstoff nach folıder Gleichung:

Torfsatzsäure

$$(C_{30}H_{24}O_9N_3) + 12\dot{H} + 3O + N = 2(C_{15}H_{24}O_{12}N_2) =$$

Torfquellsäure.

Die Torfquellsäure findet sich häufig in der Natur. Ich fand sie fertig gebildet in folgenden Substanzen:

1) theils allein, theils gemengt mit Anitrokrensäure im Torfe,

2) gemeinschaftlich mit Humusquellsäure in dem Tschornasem,

3) gemeinschaftlich mit Oxykrensäure in einem Mineralwasser, welches kürzlich in Moskau entdeckt wurde.

Auch vermuthe ich, dass die in der Porlaquelle vorkommende Art von Quellsäure Torfquellsäure sein dürfte, wenigstens deuten die Atomgewichte beider Substanzen auf eine gegenseitige Beziehung. Berzelius fand das Atomgewicht der Porlaquellsäure zu 1333; diess ist fast genau die Hälfte von dem Atomgewicht der Torfquellsäure, welches ich zu 2672,7 fand, denn $\frac{2672,7}{2} = 1336,3$. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass beide Substanzen identisch sein dürften. Berzelius hätte dann angenommen, dass die 6fach-basischen Salze 3fach-basische wären.

III. Ueber die Anitrokrensäure.

Hier muss ich bemerken, dass es eben so, wie es eine Art von Humussäure giebt, die keinen Stickstoff enthält, es auch eine Modersatzsäure giebt, die keinen Stickstoff enthält und die ich *Anitrosatzsäure* nennen werde. Wir haben also:

A. Humussäuren.

1) Holzhumussäure	=	$C_{70}H_{70}O_{28}N_7$
2) Metahumussäure	=	$C_{50}H_{50}O_{20}N_5$
3) Zuckerhumussäure	=	$C_{30}H_{30}O_{12}N_3$
) Anitrohumussäure	=	$C_{30}H_{30}O_{15}$.

B. Modersatzsäuren (Quellsatzsäuren).

5) Anitrosatzsäure	=	$C_{30}H_{24}O_{12}$
6) Torfsatzsäure	=	$C_{30}H_{24}O_9N_3$
7) Ackersatzsäure	=	$C_{30}H_{24}O_6N_6$
8) Porlasatzsäure	=	?

Die in der Natur in der Ackererde, der Dammerde, dem Tschornasem und dem Torfe vorkommenden Moderarten sind gewöhnlich Gemenge aus den hier verzeichneten verschiedenen

Arten von Humussäuren und Modersatzsäuren. Diess erklärt die so häufig beobachtete Verschiedenheit ihres Stickstoffgehaltes. — Wegen der Schwierigkeit, reine Anitrosatzsäure darzustellen, habe ich ein Gemenge von Anitrosatzsäure mit Torfsatzsäure, wie es in einem Torfe aus der Umgegend von Moskau vorkam und durch Extraction mit essigsaurem Natron erhalten wurde, zu nachstehenden Versuchen angewandt. Dieses Gemenge bestand in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	62,8
Wasserstoff	4,0
Stickstoff	3,0
Sauerstoff	30,2
	100,0.

Es bestand also aus 3 Th. Torfsatzsäure und 4 Th. Anitrosatzsäure. Nachdem dieses Gemenge, in Alkali gelöst, der Einwirkung der Luft ausgesetzt worden war, erhielt man ein Bleisalz, welches bestand aus:

Bleioxyd	76,0
Quellsäuren	24,0
	100,0,

und ein Kupfersalz, welches in 100 Th. bestand aus:

Kupferoxyd	57,5
Quellsäuren und Wasser	42,5
	100,0.

Die im Bleisalze enthaltenen Säuren gaben:

Kohlenstoff	41,33
Wasserstoff	5,00
Stickstoff	3,00
Sauerstoff	50,67
	100,00.

Die im Kupfersalze enthaltenen wasserhaltigen Quellsäuren gaben:

Kohlenstoff	35,11
Wasserstoff	6,15
Stickstoff	2,70
Sauerstoff	56,04
	100,00.

Ich folgere aus diesen Analysen, dass die Anitrokrensäure

eben so zusammengesetzt sei wie die Torfquellsäure, nur mit der Abweichung, dass in ihr der Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt sei. Die Modersubstanzen zeigen überhaupt häufige und beachtungswerthe Fälle von Substitution des Sauerstoffes durch Stickstoff, und umgekehrt. Es wäre zu wünschen, dass diese Erscheinung weiter verfolgt würde, und namentlich zu untersuchen, ob sich nicht ein Wasser darstellen lasse, welches nach der Formel $(H\,O)^m + (H\,N)^n$ zusammengesetzt wäre, oder, wenn man lieber will, ein Ammoniumhyperoxyd, verbunden mit Wasser $= (\ddot{H}_4\,N)^m + (\dot{H})^n$, oder ein Amidhydrat $= (H_2\,N)^m + (\dot{H})^n$.

Die Anitrokrensäure würde also zusammengesetzt sein aus $(C_{15}H_{24}O_{12}) + O_2 = C_{15}H_{24}O_{14}$, und sie würde entstehen nach folgender Gleichung:

Anitrosatzsäure

$(C_{30}H_{24}O_{12}) + 12\dot{H} + 4O = 2(C_{15}H_{24}O_{14}) =$ Anitrokrensäure.

IV. Ueber die im Tschornasem enthaltenen Quellsäuren.

Da die in der Dammerde enthaltenen Modersubstanzen ein Gemisch, aus Humussäuren und Modersatzsäuren enthalten und jede dieser Säuren bei der Oxydation eine besondere Art von Quellsäure erzeugt, so wird es schon hierdurch wahrscheinlich, dass die in dem Tschornasem enthaltene Quellsäure eine gemischte sei. Diess war jedoch noch zu beweisen. Man bereitete deshalb einen alkalischen Auszug aus Tschornasem aus dem Gouvernement von Simbirsk und fällte daraus die Humus- und Modersatzsäuren durch verdünnte Salpetersäure. Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde jetzt mit essigsaurem Kupferoxyd und Ammoniak versetzt, wobei die darin enthaltenen Quellsäuren in Verbindung mit Kupferoxyd und Wasser niederfielen. Dieses bei 80°R. getrocknete Kupfersalz gab für 100 Th. der darin enthaltenen flüchtigen Bestandtheile:

Kohlenstoff	40,64
Wasserstoff	6,00
Stickstoff	6,77
Sauerstoff	46,59
	100,00.

Zu einem andern Theile obiger quellsäurehaltigen Flüssigkeit wurde ein halbes Aequivalent der darin enthaltenen Quell-

durch Eisenchlorid gesetzt und das quellsaure Eisenoxyd durch überschüssiges Aetzammoniak ausgefällt, die in dem Eisensalze enthaltene Quellsäure durch kohlensaures Natron ausgezogen und in quellsaures Kupferoxyd verwandelt. Dieses bestand jetzt aus:

Kohlenstoff	34,02
Wasserstoff	6,53
Stickstoff	5,70
Sauerstoff	53,75
	100,00.

Man wird aus der Uebereinstimmung der Zusammensetzung dieser Art von Quellsäure mit der im torfquellsauren Kupferoxyd enthaltenen sehen, dass auf die beschriebene Weise Torfquellsäure aus dem Tschornasem abgeschieden worden war. — Zieht man jetzt die Elemente der im Kupfersalze enthaltenen Torfquellsäure $(C_{15}H_{24}O_{12}N_2) + 6\dot{H}$ von der oben gefundenen Zusammensetzung der im Tschornasem enthaltenen gemischten Quellsäure ab, so bleibt eine Säure übrig, deren Kupfersalz enthalten würde:

Kohlenstoff	47,26
Wasserstoff	5,47
Stickstoff	7,84
Sauerstoff	39,43
	100,00.

Diess ist eine Zusammensetzung, die so ziemlich mit der im humusquellsauren Kupferoxyd enthaltenen Säure zusammenstimmt, denn diese besteht aus $(C_{18}H_{18}O_9N_2) + 3\dot{H}$, oder in 100 Th. aus:

Kohlenstoff	47,39
Wasserstoff	5,16
Stickstoff	6,09
Sauerstoff	41,36
	100,00.

Der Tschornasem von Simbirsk enthielt also ein Gemenge von Quellsäuren, das nahe aus gleichen Theilen Humusquellsäure und Torfquellsäure zusammengesetzt war. Es geht ausserdem aus diesen Versuchen hervor, dass die Torfquellsäure eine grössere Neigung hat, sich mit metallischen Basen zu verbinden, als die Humusquellsäure, ein Umstand, der vielleicht ein Mittel an

die Hand geben könnte, das Problem der quantitativen Trennung der verschiedenen Arten von Quellsäure zu lösen.

B. Ueber die Oxykrensäuren.

Schon Berzelius hat bei seinen Untersuchungen über die Porlaquellsäure darauf aufmerksam gemacht, dass sich diese Säure verändere, wenn sie entweder für sich, oder in Verbindung mit Alkalien der Einwirkung der Luft ausgesetzt werde. Er bemerkte namentlich, dass sich diese Säure dabei braun färbe und nun mit Bleioxyd eine braun gefärbte Verbindung erzeuge. — Auch ich habe diese Veränderung der Quellsäuren bemerkt und kann hinzufügen, dass sie unter Absorption von Stickstoff und Sauerstoff und unter Abgabe von Wasser erfolge. Es entsteht dadurch eine besondere Gruppe von Modersubstanzen, welche ich Oxykrensäuren nennen werde. Auf diese Weise würde sich aus Humusquellsäure Humusoxykrensäure, aus Torfquellsäure Torfoxykrensäure und aus Anitrokrensäure Anitrooxykrensäure bilden. — Die Oxykrensäuren haben die Eigenschaft, mit Blei- und Kupfersalzen selbst bei Gegenwart eines geringen Ueberschusses von Essigsäure Niederschläge zu bilden, ein Umstand, durch welchen sie sich analytisch von den Quellsäuren und von dem Humusextract unterscheiden. Von den Humussäuren und den Modersatzsäuren unterscheiden sich die Oxykrensäuren dadurch, dass sie nicht durch Mineralsäuren gefällt werden, auch dann nicht, wenn man zu der sauren Flüssigkeit Blei- oder Kupfersalze setzt; im Gegentheil sind die oxykrensauren Blei- und Kupfersalze leicht in überschüssiger Salpetersäure löslich.

I. Ueber die Torfoxykrensäure.

Ich habe bis jetzt nur eine Art von Oxykrensäure näher untersucht, von der ich vermuthe, dass sie aus Torfquellsäure entstand und die ich deshalb Torfoxykrensäure genannt habe. — Diese Säure fand ich gemeinschaftlich mit Torfquellsäure in einem Mineralwasser, das kürzlich in Moskau entdeckt wurde und auf dessen beachtenswerthe Zusammensetzung ich später aufmerksam machen werde. — Dieses Mineralwasser enthält, ausser vielen anderen Bestandtheilen, in 16 Unzen: 0,235 Gran Torfoxykrensäure und 0,149 Gran Torfquellsäure in Verbindung

mit Ammoniak und Eisenoxydul. Die Torfoxykrensäure kann daraus abgeschieden werden, wenn man das Wasser bis auf 1/10 verdampft und die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Erden abfiltrirt. Man vermischt sie jetzt mit Essigsäure in sehr geringem Ueberschusse und hierauf mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd, worauf man sie bis 60° R. erwärmt. Hierbei scheidet sich torfoxykrensaures Kupferoxyd aus als ein bräunlich-grüner aufgequollener Niederschlag, der zu einem bräunlich-grünen lockeren Pulver austrocknet. Nach Zusatz von Ammoniak erhält man jetzt aus der Flüssigkeit noch eine geringe Menge eines zweiten Niederschlages, der torfquellsaures Kupferoxyd enthält. Eine grössere Menge von Torfquellsäure findet sich in den bei dem Verdampfen des Mineralwassers ausgeschiedenen Erden in Verbindung mit Eisenoxyd.

Ich habe die Verbindungen der Torfoxykrensäure mit Bleioxyd und mit Kupferoxyd untersucht.

Das Bleisalz bestand aus	
Bleioxyd	73,5
Torfoxykrensäure	26,5
	100,0,

und die darin enthaltene Säure fand ich zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	61,07
Wasserstoff	2,43
Stickstoff	11,60
Sauerstoff	24,90
	100,00.

Diess entspricht der Formel:

		Ber.
C_{12}	= 916,8	— 59,87
H_6	= 37,4	— 2,44
N_2	= 177,0	— 11,55
O_4	= 400,0	— 26,14
1 At. Torfoxykrens.	1531,2	— 100,00.

Das Bleisalz würde demnach bestehen aus

		Ber.
3 At. Pb	= 4183,5	— 73,20
1 At. Torfoxykrens.	= 1531,2	— 26,80
3fach-bas. torfoxykrens. Bleioxyd	= 5714,7	— 100,00.

Das Kupfersalz enthielt:	Kupferoxyd	60,0
	Torfoxykrensäure und Wasser	40,0
		100,0,

und für 100 Theile der darin enthaltenen flüchtigen Bestandtheile:

Kohlenstoff	42,00
Wasserstoff	4,63
Stickstoff	8,28
Sauerstoff	45,09
	100,00.

Diess entspricht der Formel $(C_{12}H_8O_4N_2) + 6\dot{H}$, demhiernach würde die im Kupfersalze enthaltene Säure zusammengesetzt sein aus:

		Ber.
C_{12}	= 916,8	— 41,50
H_{18}	= 112,2	— 5,09
N_2	= 177,0	— 8,00
O_{10}	= 1000,0	— 45,41
	2206,0	— 100,00.

Und das Kupfersalz würde bestehen aus:

		In 100 Theil.
	$3\dot{C}u$ = 1487,1	59,74
	$6\dot{H}$ = 675,0	40,26
1 Torfoxykrens.	= 1531,2	
2fach-bas.oxykrens.Kupferoxyd	3693,3	100,00.

Die Torfoxykrensäure ist demnach nach demselben Typus zusammengesetzt wie die Quellsäuren; sie ist nämlich das Oxyd eines Radicals, welches aus $\left(\begin{matrix} O + N^m \\ C H^n \end{matrix}\right)$ besteht; nur unterscheidet sie sich dadurch von den Quellsäuren, dass jenes Radical nicht mit 2, sondern mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden ist. Also Oxykrensäuren $= \left(\begin{matrix} O + N^m \\ C\ H^n \end{matrix}\right) + 3\ O$. In der Voraussetzung, dass die Torfoxykrensäure aus Torfquellsäure entstanden sei, würde diese Umwandlung nach folgender Gleichung stattgefunden haben:

Torfquellsäure

$$4(C_{15}H_{24}O_{12}N_2) + 5\,O + 2N = \begin{cases} 5(C_{12}\,H_6\,O_4N_2) = \text{Torfoxykrens.} \\ 33(\quad H_2O \quad) = \text{Wasser.} \end{cases}$$

Gemischt mit den Modersubstanzen finden sich in der Natur noch häufig verschiedene Arten kohliger Stoffe. Dieselben entstehen aber durch einen besonderen Process, den Kohlenbildungsprocess, der in vielfacher Beziehung der Fäulniss ganz entgegengesetzt ist. Wenn nämlich die Fäulniss abhängt von Beiwirkung der atmosphärischen Luft und begünstigt wird durch Alkalien, so tritt der Kohlenbildungsprocess ein bei Abschluss der Luft und wird begünstigt durch Beiwirkung von Säuren, welche die Modersubstanzen gleichsam coaguliren und sie, ohne ihre chemische Mischung zu verändern, in Alkalien unlöslich machen. Wenn die Fäulniss bezweckt, organische Stoffe in lösliche Verbindungen und in Nahrungsstoffe für Pflanzen umzubilden, so hat der Kohlenbildungsprocess die Tendenz, den Moder unlöslich zu machen und den darin enthaltenen Kohlenstoff immer mehr zu isoliren. Ich hoffe später Gelegenheit zu finden, den Kohlenbildungsprocess einer Bearbeitung zu unterwerfen.

Wir kennen also bis jetzt folgende Modersubstanzen:

A. *Producte der Fäulniss.*

1. *In Alkalien lösliche.*

a. Indifferente.

1) Humusextract = $C_{32}H_{32}O_{14}N_2$.

b. Saure.

a) Durch Mineralsäuren fällbare.

α. Durch Essigsäure fällbare, oder Humussäuren.

2) Holzhumussäure = $C_{70}H_{70}O_{28}N_7$.
3) Metahumussäure = $C_{50}H_{50}O_{20}N_5$.
4) Zuckerhumussäure = $C_{30}H_{30}O_{12}N_3$.
5) Anitrohumussäure = $C_{30}H_{30}O_{15}$.

β. In Essigsäure lösliche, oder Modersatzsäuren (Quellsatzsäuren).

6) Anitrosatzsäure = $C_{30}H_{24}O_{12}$.
7) Torfsatzsäure = $C_{30}H_{24}O_9N_3$.
8) Ackersatzsäure = $C_{30}H_{24}O_6N_6$.
9) Porlasatzsäure = ?

b) Durch Mineralsäuren nicht fällbare.

α. Nur durch basische Metallsalze fällbare, oder Quellsäuren.

10) Humusquellsäure = $C_{18}H_{18}O_9N_2$.
11) Torfquellsäure = $C_{15}H_{24}O_{12}N_2$.
12) Anitrokrensäure = $C_{15}H_{24}O_{14}$.

β. Durch neutrale Metallsalze aus schwach mit Essigsäure übersäuerten Flüssigkeiten fällbare, oder Oxykrensäuren.

13) Torfoxykrensäure $= C_{12}H_{8}O_{4}N_{2}$.

14) Humusoxykrensäure ?

15) Anitrooxykrensäure $= C_{12}H_{8}O_{6}$?

II. In Alkalien unlösliche.

16) Nitrolin $= C_{28}H_{40}O_{9}N_{5}$?

B. *Producte des Kohlenbildungsprocesses.*

C. *Producte der Einwirkung vulcanischer Wärme auf Pflanzenreste.*

Anthracit $= C$
Graphit $= C$
Demant $= C$.

XXIV.

Untersuchung einer kürzlich in Moskau entdeckten Mineralquelle.

Von

R. HERMANN.

Kürzlich entdeckte man in Moskau eine Mineralquelle, die ich in Folge des Auftrags Sr. Durchlaucht des Hrn. Kriegs-General-Gouverneurs von Moskau Fürsten D. W. Gelitzün untersucht habe und auf die ich hiermit aufmerksam zu machen wünsche, da sie in mehr als einer Beziehung Beachtung verdient.

Diese Quelle fand sich mitten in Moskau in einer thalförmigen Vertiefung, die auf der einen Seite von der Anhöhe des Kremls und auf der andern Seite von dem Höhenzuge von Krasnoicholm gebildet wird und deren tiefste Puncte von der Jansa durchströmt werden. Die Beschaffenheit des Terrains, aus dem die Quelle entspringt, habe ich nur bis zur Tiefe einer Lachter beobachten können. Bis dahin war es moderhaltiges Schuttland; doch zweifle ich nicht, dass sich tiefer ein Torflager vorfinden wird, in dem sich die Mineralquelle erzeugt.

Bis jetzt ist die Quelle noch nicht gefasst. Sie findet sich in einer 6 Fuss tiefen Grube, deren Boden sie einige Zoll hoch bedeckt, worauf sie sich in dem umgebenden lockern Boden

verhält. — Das Wasser ist gegenwärtig nicht ganz klar, sondern von ausgeschiedenem quellsaurem Eisenoxyd etwas getrübt. Der Geschmack des Wassers ist stark eisenhaft und kalkartig, mit einem Nebengeschmack nach Moder, an den Geschmack des Pyrmonter Wassers erinnernd.

Die Temperatur des Wassers betrug am 19. Aug. 1841 = 10° R. bei einer Lufttemperatur von 18° R. Das specif. Gew. des Wassers betrug bei 15° R. = 1,0025. — Beim Kochen entwickelt das Wasser ziemlich viel Kohlensäure und Stickgas. 100 Rthle. des Wassers gaben bei 15° R.:

64,6	Rthle.	Kohlensäure,
2,0	„	Stickgas,
0,15	„	Sauerstoffgas,
66,75	Rthle.	

Beim Kochen trübt sich das Wasser stark und setzt einen gelblich-grauen Sinter ab. Wenn man dasselbe der Destillation unterwirft, so bekommt man ein alkalisches Destillat, das nach Sättigung mit Salzsäure und nach der Verdunstung des Wassers ziemlich viel Salmiak zurücklässt, woraus folgt, dass das Moskau'sche Mineralwasser kohlens. Ammoniak enthält. — Verdampft man das Mineralwasser auf $\frac{1}{10}$, so bleibt eine vollkommen neutrale Flüssigkeit, die ausser Kali- und Natronsalzen auch Kalk- und Magnesiasalze enthält. Setzt man zu dieser Flüssigkeit einen sehr geringen Ueberschuss von Essigsäure und hierauf eine Auflösung von neutralem essigsaurem Kupfer, so bildet sich, besonders nach dem Erwärmen der Flüssigkeit, ein Niederschlag von torfoxykrensaurem Kupferoxyd. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt ein Zusatz von Aetzammoniak eine geringe Menge torfquellsaures Kupferoxyd. Eine grössere Menge von Torfquellsäure findet sich in den beim Verdampfen ausgeschiedenen Erden in Verbindung mit Eisenoxyd und kann denselben durch Digestion mit Aetznatronlauge entzogen werden. — Die Bestimmung der anderen, in dem Moskau'schen Mineralwasser enthaltenen Bestandtheile bedarf weiter keiner Auseinandersetzung, weshalb ich mich auch blos auf die Angabe der durch die Analyse erhaltenen Resultate beschränken werde. In 16 Unzen R. M. G. der Moskau'schen Stahlquelle fanden sich:

	Schwefelsaures Kali	2,219	Gran
	Natron	2,588	—
	Chlornatrium	3,041	—
	Chlormagnesium	1,904	—
	schwefelsaurer Kalk	1,712	—
	phosphorsaurer Kalk	0,061	—
	Fluorcalcium	0,023	—
	kohlensaures Eisenoxydul	0,660	—
	— Manganoxydul	0,069	—
	— Magnesia	1,682	—
	— Kalk	8,663	—
	Kieselerde	0,499	—
	kohlens. Ammoniak ($N\dot{H}_4\ddot{C}$)	3,448	—
verbunden mit Ammoniak und Eisenoxydul	Torfoxykrensäure	0,235	—
	Torfquellsäure	0,149	—
		26,953	Gran.

Das Moskau'sche Mineralwasser gehört offenbar zu einer besondern Classe von Mineralwässern, die ich mit dem Namen der *mineralischen Sumpfwässer* bezeichnen werde und die in der Natur sehr häufig vorkommen. Auch diese Wässer verdanken ihre mineralischen Bestandtheile der lösenden Einwirkung der in ihnen enthaltenen Kohlensäure auf die Erd- oder Gesteinschichten, die sie durchströmen. Aber die in ihnen enthaltene Kohlensäure ist *nicht*, wie bei den vulcanischen Mineralwässern, *vulcanischer Entstehung*, sondern entwickelt sich bei der Moderbildung während des Ueberganges des Holzes in Nitrolin und später, nach der Bildung von Modersäuren und Quellsäuren, durch die Einwirkung dieser Säuren auf kohlensauren Kalk, in sofern sich dieser in der Nähe von Moderlagern vorfindet. Das kohlensaure Ammoniak, welches sich stets in den mineralischen Sumpfwässern in Begleitung von Quellsäuren vorfinden wird, entsteht, wie wir jetzt wissen, aus dem Stickstoffe, den Holz bei seiner Fäulniss aus der atmosphärischen Luft absorbirt.

XXV.

Ueber die Absorption der Salze durch gesunde, mit unversehrten Wurzeln versehene Pflanzen.

Von

A. VOGEL in München.

(Auszug aus einer der königl. Academie der Wissenschaften vorgelegten Abhandlung.)

Ausser Decandolle, Braconnot und Macaire hat ich vorzüglich Hr. Theodor de Saussure mit der Aborption der Salze durch Pflanzen beschäftigt und eine Reihe on Versuchen angestellt, in welchen er dargethan, dass das bsorptionsvermögen der Pflanzen für verschiedene Salze unleich ist. Er hat zu seinen Versuchen ausser dem schwefelsuren Kupfer keine anderen metallischen Salze angewandt, ondern bediente sich fast immer derjenigen Verbindungen, welhe zur Basis haben Kali, Natron, Ammoniak und Kalkerde.

In den von mir angestellten Versuchen habe ich mich nicht ur vorzugsweise der metallischen Salze bedient, sondern habe uch Pflanzen verschiedener Art dazu genommen, um wo mögch den Grad ihres Absorptionsvermögens kennen zu lernen. ie Auflösungen, welche zu meinen Versuchen angewandt wuren, waren im Allgemeinen von der Art, dass sich 1 Th. Salz 30—40 Th. destillirtem Wasser aufgelöst befand, wobei die orkehrung getroffen war, dass das durch Absorption und erdunsten verschwundene Wasser täglich ersetzt wurde.

Zu jedem Versuche wurden zwei Exemplare von der nämchen Pflanze genommen, wovon das eine in die Auflösung des alzes und das andere neben dem erstern in destillirtes Wasser etaucht wurde, um dadurch in den Stand gesetzt zu werden, den nterschied in der Einwirkung der aufgelösten Substanz auf die em Versuche unterworfene Pflanze deutlicher wahrnehmen u können.

Die zu den Versuchen verwandten Pflanzen wurden in esundem Zustande mit so viel als möglich unversehrten, gut ereinigten, durch destillirtes Wasser abgewaschenen Wurzeln enommen.

Da die auflöslichen Salze, welche das Kupferoxyd zur Basis haben, von allen Pflanzen am schnellsten absorbirt werden und am mächtigsten auf viele Pflanzen einwirken, so sind es auch die Kupfersalze, mit welchen ich meine Versuche zu beginnen für zweckmässig gehalten habe.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

In eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (1 Th. Salz in 30 Th. Wasser) wurden verschiedene Pflanzen mit ihren Wurzeln gebracht:

Helianthus annuus. Schon nach 16 Stunden fing der obere Theil der Pflanze an, sich zu neigen, und nahm bald eine fast horizontale Richtung an. Die Blätter schrumpften schnell und krampfhaft zusammen. Die zu diesen Versuchen angewandten Exemplare von *Helianthus annuus* hatten im Durchschnitt eine Höhe von 3 Fuss, so dass die Spitze der Pflanze wenigstens $2^1/_2$ Fuss von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt war.

Am obern Theile der Pflanze zeigten sich nach einigen Tagen kleine blaugrüne Krystalle und die Adern in den Blättern hatten eine braune Farbe angenommen.

In den getrockneten Blättern des obern Theils der Pflanze war eine so grosse Menge Kupfersalz enthalten, dass das Wasser, welches damit in Berührung gebracht wurde, eine blaugrüne Farbe davon annahm. Die gefärbte Flüssigkeit wurde durch Kali *grüngelb* niedergeschlagen, der Niederschlag löste sich im Ueberschusse von Kali zu einer azurblauen Flüssigkeit wieder auf, woraus sich ergiebt, dass in der aus den Blättern gezogenen Auflösung schwefelsaures *Kupferoxydul* enthalten war.

Noch folgende Pflanzen wurden in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gestellt:

Ein grosses Exemplar von *Polygonum aviculare L.* mit Blumen. Nach einem Tage war die Pflanze gänzlich abgestorben. In den getrockneten Blumen fand sich nur eine schwache Spur von Kupfer, aber in den Blättern und in dem Wurzelstocke war eine grosse Menge Kupfer enthalten.

Der Stamm der Pflanze, welcher vor dem Eintauchen weiss war, hatte sich im Innern mit einem grünen Ueberzuge bedeckt und enthielt eine solche Menge von Kupfersalz, dass er durch Benetzen mit einem Tropfen Kaliumeisencyanür braun und mit

hwefelsaures Kupferoxydul schwarz wurde. Der Wurzelstock, in ko-
ndes Wasser gelegt, ertheilte demselben eine grüne Farbe,
in der Auflösung wurde durch wenig Kali ein grünlich-
ber Niederschlag hervorgebracht, welcher sich im Ueber-
masse von Kali auflöste und eine blaue Lösung darstellte; es
also auch hier im Innern der Pflanze schwefelsaures Kup-
oxydul gebildet worden.

Am schnellsten absorbirte und starb ab *Hesperis matrona*; schon nach 12 Stunden waren Blumen und Blätter krampf-
ft zusammengezogen und die Adern in den Blättern leber-
ben geworden.

In allen diesen Fällen wurde in den abgestorbenen ge-
nkneten Pflanzen schwefelsaures *Kupferoxydul* gefunden.

Eine Irispflanze von *Iris germanica* lebt viel länger in ei-
r Kupferauflösung als die übrigen genannten Pflanzen; auch
urden in den endlich abgestorbenen Blättern nur Spuren von
upfer gefunden. Es scheint, dass das wenig lockere Gewebe
r Blätter der schnellen Absorption von Flüssigkeiten ein Hin-
rniss in den Weg legt.

Es wurde endlich in eine Auflösung von schwefelsaurem Kup-
roxyd, aus welcher eine grosse Menge des Kupfersalzes durch
dere Pflanzen schon grossentheils absorbirt war, *Galega of-
ficinalis* gebracht. Diese Pflanze absorbirte die letzten Spuren
s Kupfersalz aus der nun ganz entfärbten Flüssigkeit, wel-
les Salz in der getrockneten Pflanze auch wieder gefunden
urde. Die getrockneten Blätter ertheilten dem kochenden Was-
r eine smaragdgrüne Farbe, und das Kupfer befand sich gröss-
ntheils darin als schwefelsaures *Kupferoxydul*.

Essigsaures Kupferoxyd.

Ein schönes Exemplar von *Helianthus annuus* wurde in
ne Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd gebracht. Schon
folgenden Tage neigte sich die Pflanze, nahm allmählig eine
rizontale Lage an und bekam braune Flecke auf der Ober-
che der Blätter. Nach 8 Tagen wurden auf den Blättern
s obern Theils der Pflanze kleine grüne Krystalle sichtbar.
armes Wasser, welches mit den Blättern in Berührung ge-
acht war, nahm davon eine grüne Farbe an, und in dieser
uflösung brachte Kali einen gelbgrünlichen Niederschlag her-

vor, welcher sich im Ueberschusse von Kali grösstentheils wieder auflöste und damit eine blaue Flüssigkeit darstellte.

Es war also hier, eben so wie beim schwefelsauren Kupferoxyd, ein Theil des absorbirten essigsauren Kupferoxyds in der Pflanze zersetzt und zu einem Oxydulsalz reducirt werden. Durch wiederholtes Eintauchen frischer Pflanzen wurde das essigsaure Kupferoxyd aus der Auflösung endlich vollkommen erschöpft.

Schwefelsaure Magnesia und Chlormagnesium.

Zwei Exemplare von *Helianthus annuus* wurden in die Flüssigkeiten gebracht; schon nach einigen Tagen neigten sich die Pflanzen, die Blätter schrumpften zusammen und die Pflanzen starben.

Dann wurden in diese Auflösungen zwei Exemplare von *Galega officinalis* gebracht. Die Blätter, obgleich sie zusammenschrumpften, wurden nicht gelb, wie diess geschieht mit der Pflanze, welche in reines Wasser gestellt ist, sondern behielten ihre grüne Farbe. Das Absterben ging indessen viel langsamer von Statten in den beiden genannten Magnesiasalzen, als diess der Fall war in den metallischen Auflösungen.

Bei der Untersuchung ergab sich, dass in den beiden Pflanzen, in der einen schwefelsaure Magnesia und in der andern Chlormagnesium enthalten war. Die erstere blieb an der Luft trocken, aber letztere wurde, nachdem sie gut ausgetrocknet war, wegen des darin enthaltenen Chlormagnesiums an der Luft wieder feucht.

Salpeter.

In einer Auflösung von Salpeter fing ein Exemplar von *Matricaria parthenium* den zweiten Tag an zu welken und war nach Verlauf von 4 Tagen abgestorben, während in einer gesättigten Gipsauflösung ein Exemplar derselben Pflanze noch am vierten Tage ein völlig frisches Ansehen behalten hatte.

Die Pflanze in der Salpeterlösung bedeckte sich nach einigen Tagen auf der Oberfläche ihrer Blätter mit kleinen weissen Krystallen, welche zum Theil abgenommen werden konnten

und sich bei der damit vorgenommenen Untersuchung ganz wie unveränderter Salpeter verhielten.

Jodkalium.

Zwei ganz gleiche und frische Exemplare von *Galega officinalis* wurden in zwei mit Wasser angefüllte Gefässe gestellt; in dem Wasser des einen Gefässes war aber $^1/_{50}$ Jodkalium aufgelöst.

Die Pflanze, welche sich in dem mit Jodkalium versehenen Wasser befand, fing schon am andern Tage an, ihr schönes Grün zu verlieren; sie wurde blassgrün, die Blätter schrumpften zusammen und bekamen namentlich in dem obern Theile der Pflanze leberbraune Flecken.

In den mit kochendem Wasser behandelten abgestorbenen und getrockneten Blättern der Pflanzen fand sich wohl eine grosse Menge Jodkalium, aber abgeschiedenes und frei gewordenes Jod konnte ich nicht darin wahrnehmen.

Als schon zweimal Pflanzen in der Auflösung abgestorben waren, brachte ich ein drittes Exemplar von *Galega officinalis* hinein, und als die Blätter am zweiten Tage leberbraune Flecken bekommen hatten, behandelte ich einige mit kochendem Wasser, andere mit Alkohol, konnte jedoch kein freies Jod darin wahrnehmen, sondern nur unzersetztes Jodkalium.

Während der Zeit, dass in der Jodkaliumauflösung drei Pflanzen nach einander abgestorben waren, hatte die in reinem Wasser stehende Pflanze noch immer ihre grüne Farbe behalten.

Alle Pflanzen, welche noch in die Auflösung von Jodkalium gebracht wurden, starben in derselben nach einigen Tagen, und diess dauerte fort, bis das Jodkalium aus der Flüssigkeit gänzlich absorbirt und keine Spur davon mehr in der Auflösung enthalten war, aber in keinem der Fälle wurde in der abgestorbenen Pflanze freies Jod wahrgenommen, sondern nur unzersetztes Jodkalium.

Es wurde schon angegeben, dass das Absorptionsvermögen für Aufnahme der Salze in den Pflanzen sehr verschieden ist, indem *Iris germanica* nur wenig und langsam von den Salzen absorbirt. Einen Gegensatz von der *Iris* giebt *Datura strammonium*, deren Empfindlichkeit sehr gross ist. Eine in Blüthen stehende Pflanze von *Datura strammonium* wurde in

eine fast erschöpfte Auflösung von Jodkalium gebracht; die Pflanze starb darin schneller (schon nach 12 Stunden), als ich es bei irgend einer andern Pflanze wahrgenommen hatte.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Eine junge Bohnenpflanze, *Phaseolus vulgaris L.*, wurde in eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd gestellt. Nach 24 Stunden fingen die Blätter an, blassgrün zu werden, schrumpften zusammen und waren zum Theil in Cylinder zusammengerollt.

Die abgestorbenen getrockneten Blätter hatten eine grosse Menge von schwefelsaurem Zinkoxyd absorbirt, welches aus demselben durch lauwarmes Wasser aufgenommen werden konnte.

Schwefelsaures Manganoxyd.

In eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd wurden junge Pflanzen von *Phaseolus vulgaris* gebracht. Den zweiten Tag schon hatten die vollen gesunden Blätter viel von ihrer dunkelgrünen Farbe verloren, verwelkten mit grosser Schnelligkeit und wurden hart. Es befand sich in denselben eine grosse Menge schwefelsaures Manganoxyd, welches daraus durch warmes Wasser aufgelöst werden konnte.

Eben so starb in der Auflösung *Matricaria parthenium* nach Verlauf von 24 Stunden und strotzte von schwefelsaurem Manganoxyd.

Neue Pflanzen von *Matricaria*, in die schon seit 8 Tagen gebrauchte Auflösung gebracht, starben und absorbirten das Mangansalz, ohne es zu zersetzen, bis die Menge desselben fast gänzlich erschöpft war.

Salpetersaures Kobaltoxyd.

Nachdem ein Exemplar von *Matricaria parthenium* einen Tag in einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd gestanden, neigte sich die Pflanze und welkte schnell, wobei die rothe Farbe der Kobaltlösung auffallend erblasste.

Die vom obern Theile der abgestorbenen Pflanze abgeschnittenen und getrockneten Blätter wurden mit heissem Wasser übergossen, welches davon eine rothe Farbe annahm und salpetersaures Kobaltoxyd aufgelöst enthielt.

Durch wiederholt eingetauchte frische Pflanzen verlor die

Kobaltlösung zwar allmählig ihre rothe Farbe und wurde endlich ganz farblos, allein ich konnte durch Erneuerung von frischen Pflanzen doch nicht dahin gelangen, die Flüssigkeit vom Kobalt gänzlich zu erschöpfen, denn hydrothionsaures Ammoniak brachte in der entfärbten Flüssigkeit noch immer einen schwarzen Niederschlag hervor.

Salpetersaures Nickeloxyd.

Ein schönes Exemplar von *Helianthus annuus*, 2 Fuss hoch, in eine Auflösung von salpetersaurem Nickeloxyd gebracht, war am zweiten Tage schon grösstentheils verwelkt.

Die am obern Theile der Pflanze abgeschnittenen Blätter, mit warmem Wasser ausgezogen, ertheilten demselben eine schwach grüne Farbe, und die von der getrockneten Pflanze abfiltrirte Flüssigkeit enthielt salpetersaures Nickeloxyd.

Nachdem das erste Exemplar von *Helianthus* in der Nikkelauflösung abgestorben war, ersetzte ich dasselbe durch gesunde Pflanzen, wobei die grüne Farbe der Auflösung allmählig zu verschwinden anfing, indem das Nickelsalz immer mehr und mehr aus der Auflösung absorbirt wurde. Obgleich die Flüssigkeit endlich ganz farblos wurde, so konnte ich es doch nicht dahin bringen, alles Nickel aus der Lösung zu absorbiren, indem hydrothionsaures Ammoniak noch immer schwarz davon niedergeschlagen wurde.

Tartarus emeticus.

In eine Auflösung von Brechweinstein wurde ein grosses, in Blüthe stehendes Exemplar von *Tanacetum vulgare* gebracht. Nach Verlauf von 2 Tagen starb die Pflanze.

Die am obern Theile der Pflanze sich befindenden Blätter wurden mit heissem Wasser ausgezogen. Die filtrirte Flüssigkeit enthielt eine nicht unbedeutende Menge Brechweinstein in Auflösung. Desgleichen welkten auch die jungen Pflanzen von Stangenbohnen, und von den Blättern war viel Antimonsalz absorbirt worden.

Grosse Pflanzen in Blüthe von *Aconitum napellus* starben so lange in einer Auflösung von Brechweinstein, bis das Salz aus der Auflösung gänzlich absorbirt und erschöpft war.

Kleesaures und weinsaures Chromoxydkali.

Eine Pflanze von *Helianthus annuus*, welche in Auflösungen von kleesaurem so wie weinsaurem Chromoxydkali gebracht wurde, behielt zwar ihre senkrechte Stellung, die Blätter schrumpften aber am dritten Tage zusammen und die Pflanze starb viel früher, als diess mit einem Exemplar, welches dem erstern zur Seite in destillirtes Wasser gestellt worden, der Fall war.

Die grünen Auflösungen hatten an Intensität der Farbe etwas verloren, und in dem obern Theile der abgestorbenen Pflanze war eine geringe Menge von Chromoxydsalzen vorhanden.

Ganz anders verhielten sich die Pflanzen in der Auflösung des folgenden Chromsalzes.

Doppelt-chromsaures Kali.

Ein *Helianthus annuus*, welcher in eine Auflösung von doppelt-chromsaurem Kali gebracht wurde, fing schon nach einigen Stunden an, sich zu neigen, und nahm bald darauf eine ganz horizontale Lage an. Nach einigen Tagen wurden die Blätter selbst bis zum obern Theile der Pflanze hinauf gelb, und auf der Oberfläche derselben waren kleine Krystalle von chromsaurem Kali ausgewittert. Das Wasser, welches mit den getrockneten Blättern in Berührung gebracht wurde, nahm davon sogleich eine gelbe Farbe an. Die Flüssigkeit gab mit Silbersalz einen rothen Niederschlag und wurde durch schweflige Säure smaragdgrün gefärbt.

Durch wiederholtes Eintauchen frischer Pflanzen wurde endlich das Chromsalz bis auf die letzten Spuren erschöpft.

Salpetersaures Silberoxyd.

Eine in Blüthen stehende Pflanze von *Lactuca sativa L.* wurde in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gestellt. Nachdem sie abgestorben war, was nach einigen Tagen erfolgte, wurde die getrocknete Pflanze mit kochendem Wasser behandelt, welches aber keine Spur von Silbersalz daraus aufgenommen hatte.

Eben so wurde ein Exemplar von *Malva sylvestris L.* in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht. Nach

einigen Tagen fingen die grünen Stengel der Pflanze an, grau zu werden, und zwar von unten nach oben, welche Farbenveränderung allmählig zunahm bis an die Spitze des Stengels, wobei aber die Blätter ihre grüne Farbe nicht verloren. Die grau gewordenen Stengel bekamen an mehreren Stellen einen weissen Metallglanz.

Die zerschnittenen Stengel theilten dem kochenden Wasser keine Spur von Silbersalz mit; wenn aber dem Wasser, welches zum Auskochen der Stengel diente, etwas Salpetersäure zugesetzt war, so wurden die grauen Stengel weiss, und nun fand sich in der Auflösung salpetersaures Silberoxyd.

Da das kochende Wasser aus den getrockneten Stengeln der abgestorbenen Pflanzen kein Silber aufzulösen vermag, so ergiebt sich aus den angeführten Versuchen, dass das salpetersaure Silberoxyd zwar von der Pflanze absorbirt, aber auch zum Theil in metallischen Zustand reducirt wird.

Ein Exemplar von *Iris germanica* lebt lange im Silbersalz, und man findet in den endlich abgestorbenen Blättern nur kaum wahrnehmbare Spuren von Silber, aber auch hier im metallischen Zustande.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

In eine Auflösung des eben genannten Salzes wurde ein Exemplar von *Malva sylvestris* gebracht. Die in Kurzem abgestorbene Pflanze theilte dem kochenden Wasser kein Quecksilbersalz mit; als die getrocknete Pflanze aber mit verdünnter Salpetersäure behandelt wurde, fand sich Quecksilber in der Auflösung, woraus erhellt, dass das salpetersaure Quecksilberoxydul zwar absorbirt, aber durch die Pflanze zersetzt wird; ob es als Oxydul abgeschieden und eine neue unauflösliche Verbindung bildet, oder zu metallischem Quecksilber reducirt wird, lässt sich nicht mit Gewissheit entscheiden.

Durch wiederholte Einstellungen von frischen Pflanzen wurde das salpetersaure Quecksilberoxydul gänzlich und bis auf die letzte Spur absorbirt.

Ein Exemplar von *Fumaria officinalis L.*, in die Quecksilberauflösung gebracht, starb nach einigen Tagen, und die Flüssigkeit war ganz milchig geworden. Der abgesetzte weisse, gut ausgewaschene Niederschlag war in Wasser unlöslich und

verhielt sich als eine Verbindung von Quecksilberoxydul mit einer organischen Substanz und Chlorwasserstoffsäure; letztere rührt wohl von dem Chlorkalium her, welches sich in der *Fumaria* befindet.

Es wurde noch ein grösses Exemplar von *Vicia faba* in die Quecksilberauflösung gestellt. Nach 4—5 Tagen war sie abgestorben; die Blätter, welche blassgrün geworden waren, wurden beim Trocknen schwarz. Dem kochenden Wasser wurde kein Quecksilbersalz mitgetheilt, wohl aber der verdünnten Salpetersäure. Es wird also in allen bezeichneten Fällen das Quecksilbersalz absorbirt und zersetzt.

Sublimat.

Eine *Malva sylvestris* hatte 8 Tage in einer Sublimatlösung gestanden. Die abgestorbenen Stengel und Blätter theilten dem kochenden Wasser keinen Sublimat mit. Als aber die mit Wasser ausgekochten Theile der Pflanze mit verdünntem Königswasser erwärmt wurden, fand sich eine nicht unbedeutende Menge Quecksilber in der Auflösung. Diess war auch mit Salatpflanzen der Fall; sie absorbirten zwar den Sublimat, aber als solcher befand er sich nicht mehr in den abgestorbenen Pflanzen, sondern war in Calomel zersetzt worden.

Eine solche zersetzende Thätigkeit auf den Sublimat kommt indessen doch wohl nicht allen Pflanzen zu, denn ein Exemplar von *Doronicum pardalianches*, welches ich in einer Sublimatlösung hatte absterben lassen, enthielt in den getrockneten Blättern deutliche Spuren von unzersetztem Sublimat; ein gleiches Resultat fand statt mit jungen Pflanzen von *Pisum sativum*.

Essigsaures Bleioxyd.

Das essigsaure Bleioxyd wird aus seiner Auflösung durch viele Pflanzen absorbirt; merkwürdig ist indessen, dass die Pflanzen in diesem Bleisalze nur sehr langsam sterben.

Bei einigen Exemplaren von *Malva* und *Lactuca* war erst nach 2—3 Tagen ein angehendes Verwelken zu bemerken, indem die Blätter anfingen gelb zu werden. Nachdem sie endlich abgestorben waren, fand sich selbst in dem obern Theile derselben essigsaures Bleioxyd, welches daraus durch Wasser aufgelöst werden konnte.

Andere Pflanzen, wie *Hesperis matronalis* und *Scorzonera hispanica*, starben zwar auch allmählig, es befand sich aber in den getrockneten Blättern kein in Wasser lösliches Bleisalz, da es in denselben eine Zersetzung erlitten hatte und nur durch Salpetersäure ausgezogen werden konnte.

Die Absorption des essigsauren Bleioxyds durch *Mercurialis annua* ist von Macaire nachgewiesen worden *).

Mehrere Botaniker sind der Meinung, dass durch gesunde und unverletzte Wurzeln der Pflanzen die Salze aus den Auflösungen nicht absorbirt würden. Um hierüber nähere Aufschlüsse zu erhalten, stellte ich folgenden Versuch an.

Auf zwei grosse, mit destillirtem Wasser benetzte Schwämme legte ich Kressensamen und unterhielt dieselben mit destillirtem Wasser feucht. Als die jungen Kressenpflanzen eine Höhe von 2—3 Zoll erreicht hatten, tauchte ich den untern Theil des einen Schwammes in eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupfer, worauf die Pflanzen nach einigen Tagen abstarben, während die Pflanzen auf dem mit reinem Wasser benetzten Schwamme gut zu wachsen fortfuhren.

Die Spitzen der auf dem kupferhaltigen Schwamme verwelkten Pflanzen wurden abgeschnitten, getrocknet und dann auf einem Porcellanscherben verbrannt. In dem eingeäscherten Rückstande befand sich eine leicht wahrnehmbare Menge Kupfer.

Da bei diesen Versuchen die Wurzeln aus ihrer Stellung nicht gewaltsam verrückt waren und folglich in keiner Weise verletzt sein konnten, so ergiebt sich, dass gesunde unverletzte Wurzeln allerdings Salze aus Auflösungen zu absorbiren im Stande sind.

Um indessen keinem Zweifel über das Absorptionsvermögen der Pflanzen mit unverletzten Wurzeln Raum zu lassen, stellte ich noch einige Versuche mit solchen Pflanzen an, deren Wurzeln frei im Wasser hängen, als *Veronica beccabunga*, *Veronica anagallis*, *Massilea quadrifolia*, *Stratiotes aloïdes* und *Cyperus thermalis*. Diese Pflanzen wurden auf solche Weise in Gefässe gestellt, dass sie mit dem untern Ende ihrer Wurzeln in eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Kupfer

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. LII, p. 225.*

tauchten. Alle starben nach einigen Tagen, mit Ausnahme von *Stratiotes aloïdes.*

Auch eine Pflanze mit Luftwurzeln, *Cordyline vivipara*, wurde mit dem äussersten Ende ihrer Luftwurzeln in eine Kupfersalzauflösung gestellt, in welcher sie ebenfalls nach kurzer Zeit verwelkte.

Alle eben genannten Pflanzen enthielten, mit Ausnahme der *Stratiotes aloïdes*, in den getrockneten Blättern ein in Wasser auflösliches Kupferoxydulsalz.

Cyperus thermalis hatte eine Höhe von 3 Fuss, und dennoch war in der äussersten Spitze Kupferoxydulsalz vorhanden.

Dass die Verletzung der Wurzel zur Absorption nicht nothwendig ist, geht auch noch daraus hervor, dass junge, in einem Topfe stehende Kressenpflanzen, welche an der Wurzel mit einer verdünnten Kupfersalzauflösung begossen wurden, nach 8 Tagen zu verwelken anfingen und Kupfersalz absorbirt hatten.

Bei sehr compacten saftreichen Pflanzen ist die Absorption indessen schwierig. Ein in einem Topfe stehendes Exemplar von *Cereus variabilis* wurde während 10 Wochen täglich mit Kupfersalzauflösung an der Wurzel begossen, ohne dass die Pflanze Kupfersalz absorbirt hatte oder zu verwelken anfing. Die Blätter von *Stratiotes aloïdes*, welche als frische Pflanze lange in einer Kupferauflösung gestanden, theilten dem Wasser kein Kupfersalz mit, selbst dann nicht, wenn das Wasser zuvor mit etwas Salpetersäure versetzt war; durch diese Pflanze war also keine Spur von Kupfersalz absorbirt worden.

Die frischen oder getrockneten Blätter von *Stratiotes aloïdes* haben die Eigenschaft, durch Benetzen mit verdünnten Säuren stark aufzubrausen und kohlensaures Gas zu entwickeln. Wird Säure auf die Oberfläche der frischen Blätter dieser Pflanze gebracht, so entsteht indessen kein Aufbrausen, nur bei den zerschnittenen Blättern ist diess auf eine sehr lebhafte Weise der Fall. Mit den übrigen eben genannten zerschnittenen Wasserpflanzen bringt die Salzsäure kein Aufbrausen hervor.

Der ausgepresste und filtrirte Saft der frischen Blätter von *Stratiotes aloïdes* ist gelb, hat einen widerlichen Moorgeruch, braust aber nicht mit Säuren auf, sondern wird nur davon getrübt, eine Veränderung, welche der filtrirte Saft auch auf Zusatz von Weingeist und durch Aufkochen erleidet. Gips ent-

hält der filtrirte Saft nicht, aber essigsauren Kalk in grosser Menge.

Der ausgepresste, nicht filtrirte Saft setzt ausser dem grünen Chlorophyll ein schneeweisses Pulver ab, welches in kohlensaurem Kalk besteht.

Ausser den verschiedenen Specien von *Chara*, welche bekanntlich mit Säuren stark aufbrausen, enthält also nur *Stratiotes aloïdes* eine grosse Menge von kohlensaurem Kalk, während diess mit den übrigen Wasserpflanzen, die in den nämlichen, mit hydraulischem Kalk überzogenen Behältern des hiesigen königl. botanischen Gartens neben einander stehen, nicht der Fall ist. Beim Trocknen der Blätter von *Stratiotes aloïdes* kommt ein Theil dieses kohlensauren Kalkes verwittert auf ihrer Oberfläche hervor.

Dass die Gegenwart des kohlensauren Kalkes in den Pflanzen der Absorbirung des Kupfersalzes hinderlich sein dürfte, scheint daraus hervorzugehen, dass auch von der *Chara vulgaris L.*, einer mit Säuren stark aufbrausenden Pflanze, welche ich 3 Wochen in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer hatte stehen lassen, während dieser Zeit nicht eine Spur Kupfer aufgenommen war.

Equisetum limosum, welches viel Kieselerde enthält, absorbirt dagegen das Kupfersalz aus seiner Auflösung.

Ueber das Vorkommen des Schwefels in den Pflanzen.

Dass in vielen Pflanzen Spuren von Schwefel enthalten sind, ist von Planche, Creutzburg und vielen anderen Chemikern auf genügende Weise dargethan worden. Zu den Pflanzen, welche vorzugsweise als schwefelhaltige bekannt sind, gehört vor anderen die Gartenkresse.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass die Pflanzen im Stande sind, die Schwefelsäure aus den schwefelsauren Salzen des Bodens zu zersetzen, um sich daraus des Schwefels zu bemächtigen. Indessen habe ich Samen in einen Boden gesäet, welcher weder freien Schwefel noch schwefelsaure Salze enthielt, und dessenungeachtet war in diesen Pflanzen eine bedeutende Menge Schwefel vorhanden.

Der Boden, dessen ich mich bediente, bestand in gröblichem Pulver von weissem Glas. Vor der Anwendung wurde

das Glas stark erhitzt, ohne es zu schmelzen, und dann mit vielem Wasser gewaschen, welches daraus keine schwefelsauren Salze aufgenommen hatte. In diesen Boden säete ich Kressensamen und erhielt denselben mit destillirtem Wasser feucht. Nachdem die jungen Pflanzen einige Zoll Höhe erreicht hatten, wurden sie mit der Wurzel ausgezogen; die weissen Wurzelfasern wurden alsdann von der Pflanze abgeschnitten und, nachdem sie gewaschen, zugleich mit der Pflanze schnell getrocknet.

Beim Erhitzen der getrockneten Pflanzentheile in einer Retorte zeigte sich, dass nicht nur in den grünen Blättern und Stengeln, sondern auch in den weissen Wurzeln eine bedeutende Menge Schwefel enthalten war, was freilich auch mit den angewandten Samen der Fall ist; allein die in den Pflanzen enthaltene Quantität Schwefel ist bei weitem grösser als in den Samen.

Da das Glaspulver, auf welchem diese Pflanzen gewachsen, von Schwefel und von schwefelsauren Salzen frei war, da ferner das Wachsen der mit einer Glasglocke bedeckten Pflanzen in einem Zimmer vor sich ging, wo keine Schwefeldämpfe vorhanden sein konnten, so wüsste ich über den Ursprung des Schwefels keine genügenden Aufschlüsse zu geben, und es bleibt mir ein Räthsel, woher die jungen Pflanzen bei diesem Versuche den Schwefel entnommen haben. Auch enthielt der ausgepresste Saft der auf dem bezeichneten Glaspulver gewachsenen Kressenpflanzen schwefelsaure Salze in nicht geringer Menge.

Ich liess auch Kressensamen keimen in gröblich gestossenem Quarz und gepulvertem Flintglas, so wie in feiner, gut gewaschener Kieselerde, welche aus Kieselfluorsäure durch Wasser abgeschieden war. (In letzterer ging das Keimen viel schwächer von Statten als in den beiden ersteren.) Die auf solchem Boden gezogenen Pflanzen enthielten stets Schwefel und schwefelsaure Salze.

Um die Quantität des Schwefels in den Kressensamen, so wie in den daraus entstandenen Pflanzen annähernd zu bestimmen, machte ich noch folgende Versuche:

100 Gran Kressensamen wurden in einer Retorte allmählig bis zum Glühen derselben erhitzt, wobei die sich bildenden Gasarten in Kalilauge aufgefangen wurden. Die Kalilauge wurde

alsdann mit essigsaurem Blei versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr erzeugte. Der entstandene braune, gut ausgewaschene Niederschlag bestand aus Bleioxydhydrat, nebst kohlensaurem Blei, und aus schwarzem Schwefelblei. Die beiden ersteren wurden in verdünnter kochender Salpetersäure aufgelöst und es blieb nun Schwefelblei zurück, welches, mit vielem Wasser gewaschen, nach dem scharfen Austrocknen 0,95 Gran wog; diese entsprechen 0,129 Schwefel. 100 Th. Kressensamen enthalten demnach 0,129 Schwefel.

Um nun den Schwefel aus den Kressenpflanzen ebenfalls quantitativ zu bestimmen, untersuchte ich die aus 100 Gran Samen aufgegangenen Pflanzen. Sie wogen nach dem Austrocknen 2040 Gran, welche nach der bei den Samen angegebenen Schwefelbestimmungs-Methode 15,1 Gran Schwefelblei gaben; diese entsprechen 2,03 Gran Schwefel. Die aus 100 Gr. Kressensamen entstandenen Pflanzen enthalten demnach 15mal mehr Schwefel als die zu ihrer Production ausgesäeten 100 Gran Samen selbst.

Auch machte ich den Versuch, ein Gemenge aus fein gepulverten Kressenblättern mit Salpeter und kohlensaurem Kali zu kleinen Portionen in einem glühenden Tiegel zu verpuffen. Der geglühte Rückstand, im Tiegel mit Salpetersäure wieder aufgenommen, gab zwar mit Chlorbaryum einen bedeutenden Niederschlag; allein es liess sich auf diese Weise die Quantität des Schwefels nicht mit Sicherheit bestimmen, weil in dem ausgepressten Safte der frischen Kressenpflanzen selbst eine geringe Menge schwefelsaures Kali vorhanden ist. Als ich 100 Gr. gepulverte Kressenblätter, mit 100 Gr. reinem Salpeter vermengt, allmählig detoniren liess, erhielt ich aus der mit einem Ueberschusse von Salpetersäure versetzten Auflösung des geglühten Rückstandes vermittelst Chlorbaryum 4,6 Gr. schwefelsauren Baryt, welche 0,634 Gr. Schwefel entsprechen, wovon nun aber die Menge des schwefelsauren Salzes der Kressenblätter abgezogen werden müsste.

Da bei diesen angeführten Versuchen die Berührung mit Schwefel so wie mit schwefelsauren Salzen sorgfältigst vermieden wurde, so bin ich bis jetzt noch ausser Stande, hier den Ursprung des Schwefels nachweisen zu können.

Schluss.

Aus den angegebenen Versuchen ergiebt sich:

1) dass verschiedene Pflanzen mit ihren unverletzten Wurzeln in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer sterben, das Kupferoxydsalz schnell in sich aufnehmen, dasselbe in Oxydulsalz zersetzen und endlich das schwefelsaure Kupfer aus der Auflösung gänzlich absorbiren;

2) dass die Pflanzen auch in einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd schnell sterben, dasselbe gänzlich absorbiren und in Oxydulsalz verwandeln;

3) dass schwefelsaure Magnesia, Chlormagnesium, Salpeter und Jodkalium aus ihren Auflösungen durch Pflanzen absorbirt werden, wodurch dieselben bald absterben;

4) dass die Pflanzen das schwefelsaure Zinkoxyd so wie das schwefelsaure Manganoxyd absorbiren, ohne diese Salze zu zersetzen;

5) dass die Pflanzen das salpetersaure Kobaltoxyd, so wie das salpetersaure Nickeloxyd absorbiren, davon sterben, allein die beiden Salze aus der Lösung nicht gänzlich erschöpfen;

6) dass *Tanacetum vulgare* und *Aconitum napellus* den *Tartarus emeticus* aus seiner Auflösung in grosser Menge, ohne ihn zu zersetzen, absorbiren und dadurch absterben;

7) dass das kleesaure und weinsaure Chromoxydkali von den Pflanzen zum Nachtheil derselben langsam absorbirt werden, dass hingegen doppelt-chromsaures Kali von den Pflanzen schnell und in grosser Menge, ohne zersetzt zu werden, absorbirt wird, wovon sie auch schnell sterben; *Datura strammonium* und *Galega officinalis* sind die Pflanzen, bei welchen die Absorption am schnellsten vor sich geht; *Iris germanica* absorbirt die Salze bei weitem langsamer;

8) dass die Pflanzen das salpetersaure Silber zwar absorbiren und davon sterben, dasselbe aber zersetzen, wobei das Silber in metallischen Zustand reducirt wird;

9) dass das salpetersaure Quecksilberoxydul ebenfalls gänzlich aus der Auflösung absorbirt, aber auch zersetzt wird;

10) dass die Pflanzen den Sublimat aus der Lösung absorbiren, wobei er durch einige in Calomel zersetzt wird, durch andere aber keine Zersetzung erleidet;

11) dass das essigsaure Blei von den Pflanzen langsam absorbirt wird, und zwar so, dass es von einigen zersetzt wird, von anderen aber nicht;

12) dass die Pflanzen, welche im Innern viel kohlensauren Kalk enthalten, als *Chara vulgaris* und *Stratiotes aloïdes*, die Kupfersalze aus ihren Lösungen nicht aufnehmen, was auch mit *Cereus variabilis* der Fall ist;

13) endlich, dass nicht hinreichend genügende Thatsachen vorhanden sind, um mit Bestimmtheit nachzuweisen, woher der Schwefel, welcher sich in einigen Pflanzen befindet, entnommen werde.

XXVI.

Ueber die bromsauren Salze und über die Verbindungen der Brommetalle mit Ammoniak.

Von

RAMMELSBERG.

(Aus den Ber. der Berl. Academie.)

Ueber die bromsauren Salze.

In einer frühern Arbeit, deren Resultate ich die Ehre hatte, der königl. Academie am Schlusse des verflossenen Jahres vorzulegen *), habe ich eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche theils die Darstellung einer höhern Oxydationsstufe des Broms, theils die Untersuchung der bisher fast noch gar nicht beschriebenen bromsauren Salze zum Gegenstand hatten. Ich erlaube mir jetzt, eine Fortsetzung dieses zweiten Theils jener Arbeit mitzutheilen.

Bromsaures Lithion und *bromsaure Thonerde* sind sehr zerfliessliche Salze, von denen jedoch das erste über Schwefelsäure krystallisirt.

Bromsaures Ceroxydul und *bromsaures Lanthanoxyd* unterscheiden sich im äussern Ansehen wesentlich, wiewohl sich

---

*) Dies. Journ. XXII. 364.

die Form ihrer Krystalle nicht näher bestimmen liess. Das Lanthansalz ist ziemlich stark amethystroth gefärbt. Beide enthalten 6 At. Wasser, und während das Ceriumsalz sich in der Hitze ziemlich ruhig zersetzt und Ceroxyd hinterlässt, geschieht diess beim Lanthansalze mit einiger Heftigkeit, wobei ein höchst voluminöses weisses Pulver, ein Gemenge von Lanthanoxyd und Bromid, zurückbleibt. Bei dieser Gelegenheit fand ich durch eine Analyse des schwefelsauren Lanthanoxyds das Atomgewicht des Metalles = 554,88, unter der Voraussetzung nämlich, dass sein Oxyd 1 At. Sauerstoff enthält.

Das bei der schon früher beschriebenen freiwilligen Zersetzung des *bromsauren Manganoxyduls* sich abscheidende schwarze Oxyd ist ein Hydrat des Superoxyds, worin das letztere 6mal so viel Sauerstoff enthält als das Wasser. Das von Berthier beschriebene Hydrat besteht, wie ich übereinstimmend mit seiner Angabe gefunden habe, aus 4 At. Superoxyd und 1 At. Wasser, so dass wir jetzt 4 Hydrate des Mangansuperoxyds kennen, in denen 1 At. Wasser mit 1, 2, 3 und 4 At. des Superoxyds verbunden ist.

Bromsaures Eisenoxydul existirt nur einen Augenblick; es zerlegt sich analog dem Mangansalze, wobei ein basisches Eisenoxydsalz entsteht.

Bromsaures Eisenoxyd ist im neutralen Zustande unkrystallisirbar. Dampft man es längere Zeit im Wasserbade ab, so bleibt beim Uebergiessen mit Wasser ein basisches Salz ungelöst, worin sich die Sauerstoffmengen von Säure, Basis und Wasser = 1:3:6 verhalten.

Bromsaures Nickeloxyd und *bromsaures Kobaltoxydul* sind isomorph unter sich, so wie mit dem Talkerde- und Zinksalze, und krystallisiren in regulären Octaëdern mit 6 At. Wasser. Beim Erhitzen hinterlassen sie reine Oxyde. Bromsaures Nickeloxyd-Ammoniak ist ein blaugrünes krystallinisches Pulver, welches aus 1 At. des wasserfreien Salzes und 1 Doppelatom Ammoniak besteht und vom Wasser zersetzt wird. Bromsaures Kobaltoxydul löst sich in Ammoniak mit rother Farbe auf, allein diese Auflösung wird an der Luft schnell dunkelbraun und liefert nach dem Verdampfen über Schwefelsäure ein fast schwarzes zerfliessliches Salz, dessen Reactionen zeigen, dass es eine Verbindung von Ammoniak mit bromsaurem *Kobaltoxyd* ist,

wiewohl es sich von beigemengtem bromsaurem Ammoniak nicht gut trennen lässt.

Bromsaures Cadmiumoxyd schiesst in gut ausgebildeten Krystallen an, welche 1 At. Wasser enthalten und beim Erhitzen ein Gemenge von Oxyd und Bromid hinterlassen. Es verbindet sich mit Ammoniak zu einem weissen krystallinischen Pulver, worin 2 At. des Salzes mit 3 Doppelat. Ammoniak verbunden sind.

Digerirt man *Wismuthoxydhydrat* mit einem Ueberschusse von Bromsäure, so verwandelt es sich dessenungeachtet in ein basisches Salz, welches sich bei der Analyse als bestehend aus 1 At. zweidrittel-bromsaurem Wismuthoxyd und 6 At. Wismuthoxydhydrat erwies.

Bromsaures Uranoxyd bildet eine gelbe, nicht krystallisirende Auflösung, welche schon im Wasserbade Brom und Sauerstoffgas entwickelt und zu einem auflöslichen basischen Salze erstarrt, welches sich als eine Verbindung von gleichviel Atomen von neutralem und zweidrittel-bromsaurem Uranoxyd betrachten lässt.

Ein *basisches bromsaures Kupferoxyd* erhält man durch partielle Zersetzung des schon früher beschriebenen neutralen Salzes mit Ammoniak. Es ist als eine Verbindung des letztern mit 5 At. Kupferoxydhydrat anzusehen.

Bromsaures Quecksilberoxydul bildet einen weissen Niederschlag und detonirt schwach beim Erhitzen. Durch Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein gelbes krystallinisches Pulver, welches ein basisches Salz mit 2 At. Basis ist, am Lichte grau wird, und dem durch eine geringe Menge Salpetersäure die Hälfte der Basis wieder entzogen werden kann. Bei der Darstellung dieses Salzes löst die frei gewordene Bromsäure eine gewisse Menge des neutralen auf, welches man auf diese Weise beim Verdunsten in glänzenden blätterigen Krystallen erhält. Diese Thatsache bestätigt die neuerlich aufgestellte Behauptung, dass bei der Zersetzung von Metallsalzen durch Wasser neben den basischen keine sauren Salze entstehen, wie man früher annahm, sondern dass die Säure nur von dem neutralen Salze einen Theil auflöst.

Bromsaures Quecksilberoxyd krystallisirt mit 2 At. Wasser und zersetzt sich bei gelindem Erhitzen so, dass Queck-

silber zurückbleibt, Quecksilberbromür und Bromid neben Metall sublimiren und Brom und Sauerstoffgas entweichen. Versetzt man seine Auflösung mit Ammoniak, so bildet sich eine Verbindung, welche nicht mit Kali, wohl aber mit Schwefelkalium Ammoniak entwickelt, also, den Ansichten von Kane gemäss, eine Amidverbindung ist. Sie enthält 4 At. Quecksilber gegen 1 Doppelat. Ammoniak, wie diess nach Kane auch in den schwefelsauren und salpetersauren Verbindungen dieser Art der Fall ist. Sie besteht also aus 1 At. bromsaurem Quecksilberoxyd, 1 At. Quecksilberamid und 2 At. Quecksilberoxyd. Selbst kleine Mengen dieses Körpers detoniren beim Erhitzen so heftig, dass auch offene Gefässe dadurch zertrümmert werden.

Bromsaures Platinoxyd existirt nur in der Auflösung und verwandelt sich beim Abdampfen in Platinbromid.

Auch das *bromsaure Chromoxyd* zersetzt sich unter gleichen Umständen, und während das Brom ebenfalls entweicht, bleibt reine Chromsäure zurück.

Ueber die Verbindungen von Brommetallen mit Ammoniak.

Um die Kenntniss der Bromverbindungen zu vervollständigen, habe ich das Verhalten der wichtigsten Brommetalle zu Ammoniak untersucht und dabei theils flüssiges Ammoniak angewandt, theils die wasserfreien Salze mit trocknem Ammoniakgas in Berührung gebracht, überhaupt dabei ein ganz ähnliches Verfahren beobachtet, wie bei der Untersuchung über das Verhalten der Jodmetalle zum Ammoniak, deren Resultate im . Bande von *Poggend. Annalen* enthalten sind.

Bei dieser Gelegenheit liessen sich auch die Eigenschaften mancher Brommetalle an und für sich genauer bestimmen, als diess bisher geschehen war.

Die Aehnlichkeit des Broms mit dem Chlor, welche viel grösser ist als die beider Körper mit dem Jod, zeigt sich recht auffallend in ihren Verbindungen mit Metallen. Denn nicht nur gleichen die Bromüre in ihren äusseren Eigenschaften den entsprechenden Chlorüren in hohem Grade und enthalten in vielen Fällen dieselbe Atomenzahl von Krystallwasser, sondern die Achnlichkeit beider Körperclassen erstreckt sich auch auf ihre Verbindungen mit Ammoniak, in sofern sich die Bromüre mit dem letztern, wie ich gefunden, fast immer in demselben Ver-

ltnisse verbinden, wie diess bei den Chlorüren (durch die
ntersuchungen von H. Rose) hinlänglich bekannt ist, und
se Ammoniakverbindungen zeigen auch in allen Fällen ein
nz ähnliches Verhalten in ihren äusseren, wie in ihren che-
schen Eigenschaften.

So krystallisiren Brombaryum und Chlorbaryum mit 2 At.
ystallwasser und sind vollkommen isomorph. Bromstrontium
d Chlorstrontium nehmen jedes 6 At. Wasser auf, und wie-
ohl sich ihre Krystalle nicht gut genauer untersuchen lassen,
besteht wahrscheinlich zwischen ihnen gleichfalls eine Iso-
rphie. Brommagnesium krystallisirt mit 6 At., Chlormagne-
im, den vorhandenen Angaben zufolge, mit 5 At. Wasser.
omnickel krystallisirt mit 3 At., Bromcadmium mit 4 At. Was-
. Kupferbromid und Quecksilberbromid erhält man wasser-
i in Krystallen.

2 At. *Bromstrontium* verbinden sich mit einem einfachen
Ammoniak; 1 At. *Bromzink* auf nassem Wege mit 1 Dop-
lat. Ammoniak; *Bromcadmium* nimmt auf nassem Wege 1
ppelat., auf trocknem 2 Doppelat. auf; *Bromnickel* in bei-
n Fällen 3 Doppelat., genau so viel wie Chlornickel. *Brom-
balt* absorbirt im wasserfreien Zustande 3 Doppelat. Ammo-
k, während *Kupferbromid* auf nassem Wege 3 At., auf
ocknem 5 At. aufnimmt. *Quecksilberbromür* absorbirt 1 At.
nmoniakgas, d. h. eben so viel als das Chlorür, und *Queck-
berchlorid* und *Bromid* nehmen beide gleichfalls dieselbe
enge, 1 At. nämlich, auf.

Brombaryum verbindet sich so wenig wie Chlorbaryum
it Ammoniak, und eben so liessen sich keine Verbindungen
s letztern mit *Bromblei* und *Bromsilber* hervorbringen, denn
gleich sich das letztgenannte in flüssigem Ammoniak auflöst,
krystallisirt es doch unverbunden heraus.

Auch die basische Verbindung des Quecksilberbromids ent-
ilt 3 At. Oxyd, wie die entsprechende des Chlorids.

XXVII.

Ueber das Ausblühen der Mauern oder Verwittern der Wände an Gebäuden und den Gehalt alkalischer Salze in den Kalksteinen jüngerer Formation.

Von

A. VOGEL.

(Aus den Gel. Anz. der k. baier. Acad. 1841. No. 174.)

Es sind schon über 20 Jahre verstrichen, seitdem ich Gelegenheit hatte, den weissen mehligen Anflug zu untersuchen, womit die Mauern alter und neuer Gebäude häufig bedeckt sind. Hr. G. R. von Klenze übergab mir zu jener Zeit eine grosse Quantität von mehlartigen Krystallen, welche von den neuen Wänden der Glyptothek und des Thores am Hofgarten, so wie von verschiedenen Neubauten in München gesammelt waren; eben so erhielt ich von dem damaligen Classensecretair G. R. von Moll den weissen Anflug, welchen er auf den Wänden seiner Wohnung in Dachau gefunden hatte.

Nachdem ich die Untersuchung dieser verschiedenen Anflüge vollendet, erklärte ich, dass ich dieselben nach ihren äusseren Merkmalen auf den ersten Blick wohl für *Mauersalpeter* oder für den sogenannten *Kehrsalpeter* gehalten haben würde, wenn ich sie nicht einer nähern Prüfung zu unterstellen Gelegenheit gehabt hätte. Bei der Untersuchung ergab sich aber, dass in diesem weissen Anfluge der Gebäude keine Spur von salpetersauren Salzen enthalten sei, sondern dass derselbe aus schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) und aus kohlensaurem Natron bestehe *). Ich fügte noch die Vermuthung hinzu, dass im Wasser oder in den festen, zum Baue verwandten Materialien Kochsalz enthalten sein müsse, welches allmählig durch Kalk und Gips zerlegt wird, wodurch Glaubersalz und kohlensaures Natron gebildet werden, welche beide dann auf der Oberfläche von Wänden und Mauern erscheinen und dort beim Zutritte der Luft verwittern.

---

*) S. Kunst- u. Gewerbeblatt des polytechnischen Vereins im Königreich Baiern. 6. Jahrgang. 1820. S. 217.

Auch schien es mir einer genauen Untersuchung werth, ob die auf dem Tuffstein bei Würzburg, so wie an den Sandsteinfelsen bei Rheinhausen und im Spessart gefundenen Krystalle auch wirklich Salpeter enthalten.

Diese meine vor 20 Jahren mitgetheilten Beobachtungen sind nun auch in Frankreich gemacht und bestätigt worden, obgleich der Verf. der über diesen Gegenstand geschriebenen Abhandlung, Hr. Kuhlmann, von meiner gedruckten Notiz nicht Kenntniss gehabt zu haben scheint.

Hr. Friedr. Kuhlmann hat nämlich den salinischen Mauerfrass von neuen und alten Gebäuden in Lille, so wie aus mehreren Städten Flanderns untersucht und hat so wie ich gefunden, dass in keinem dieser Anflüge Salpeter enthalten sei, sondern dass sie immer nur aus Glaubersalz und kohlensaurem Natron bestehen.

Hr. Kuhlmann ist aber in seinen Forschungen noch weiter gegangen, und seine Arbeit hat ihn zu Resultaten geführt, wodurch ich bewogen wurde, auf den Gegenstand noch einmal zurückzukommen *).

Schon seit Langem war es beobachtet worden, dass zwischen dem ersten Aufgusse mit Wasser über Kalk und dem zweiten, oder zwischen dem ersten und zweiten Kalkwasser ein Unterschied stattfinde, indem das erstere stärker sein und eine grössere Alkalinität haben sollte als die letzteren Aufgüsse, weshalb es als Arzneimittel und zu verschiedenen anderen Zwecken verworfen wurde. Als Descroizilles später in dem ersten Kalkwasser eine geringe Spur von Kali nachwies, welches er der beim Brennen des Kalkes erzeugten Holzasche zuzuschreiben geneigt war, so hielt man die vorherrschende Alkalinität des ersten Kalkwassers vor dem letztern durch diese Beobachtung für hinreichend erklärt.

Nun hat aber Hr. Kuhlmann Kalk vermittelst Steinkohlen, deren Asche nur wenig alkalisch ist, gebrannt; eben so glühte er Kalksteine in bedeckten Tiegeln, um alle Berührung mit Asche fern zu halten. Doch auch diese, wie die ersteren Kalksorten, gaben immer ein erstes Kalkwasser, welches Kali

*) S. Kuhlmann's Abhandl. in dies. Journ. XXIII. 308.

enthielt, woraus er den Schluss machen zu können glaubte, dass das Kali nicht von Holzasche herrühren könnte, sondern dass es vielmehr in den zum Brennen verwandten Kalksteinen selbst enthalten sein möchte.

Er fand auch wirklich in Kalksteinen von verschiedenen Gebirgsformationen nicht allein Kali und Natron, sondern auch alkalische Chlormetalle in wechselnden Mengen und schwefelsaure Salze.

In den Kalksteinen, vorzüglich in denen älterer Formation, befinden sich nach Kuhlmann unauflösliche kieselsaure Alkalien, welche beim Brennen in kieselsauren Kalk zersetzt werden, wodurch nun das kaustische Alkali frei wird.

Die oben genannten, von Hrn. Kuhlmann beobachteten Thatsachen veranlassten mich, nachzuforschen, ob in dem bei uns bereiteten Kalk oder in dem rohen Material, aus welchem derselbe gebrannt wird, auch dergleichen Salze enthalten seien, aus welchen sich das Ausblühen der Mauern und andere Erscheinungen erklären liessen.

Um über diesen Gegenstand sichere Resultate zu erhalten, stellte ich folgende Versuche an:

4 Pfd. gebrannten Kalkes aus dem an der Isar vorkommenden Gerölle wurden mit destillirtem Wasser gelöscht und dann mit einer grössern Menge Wassers zu einem kaum flüssigen Brei angerührt, welcher 2 Tage in einer grossen, gut verschlossenen Flasche stehen blieb. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Masse auf ein gut gewaschenes Filter gebracht. Das langsam abfiltrirende Wasser wog 2 Pfd. Diesem aus 4 Pfd. lebendigem Kalk erhaltenen Kalkwasser des ersten Aufgusses, welches ich als *erstes* Kalkwasser bezeichne, wurde bei den Versuchen vergleichend zur Seite gestellt ein Kalkwasser, welches durch Infundiren eines Kalkes gewonnen wurde, der seit einer Reihe von Jahren zur Bereitung des Kalkwassers diente. Es ist ungefähr als der zwanzigste Aufguss zu betrachten; wir wollen es *letztes* Kalkwasser nennen.

Was das Resultat der vergleichenden Untersuchung dieser beiden Wässer betrifft, so ergab sich, dass das erste Kalkwasser einen schärfern und mehr ätzenden Geschmack hatte als das letzte; auch wurde das Curcumapapier vom ersten viel tiefer dunkelbraun gefärbt als vom letzten.

Ich liess in beide einen Strom von kohlensaurem Gas streichen, und zwar in einer solchen Menge, dass der dadurch niedergeschlagene kohlensaure Kalk sich vollkommen wieder auflöste.

In diesem mit Kohlensäure überladenen ersten, etwas abgerauchten Kalkwasser wurde das Curcumapapier noch braun gefärbt, während ein Streifen Curcumapapier, in das letzte Kalkwasser getaucht, seine gelbe Farbe behielt und auf keine Weise braun wurde. Die alkalische Eigenschaft war demnach durch Kohlensäure in dem letzten Kalkwasser aufgehoben, während sie in dem ersten noch deutlich wahrnehmbar fortbestand.

Von jedem dieser Kalkwässer wurde 1 Pfd. an die Luft gestellt. Das letzte Kalkwasser hatte schon nach Verlauf von 2 Stunden, mit einem dünnen Häutchen sich zu bedecken angefangen; bei dem ersten Kalkwasser aber war nach 12 Stunden noch keine Bildung des Häutchens wahrzunehmen. Dieses stellte sich erst viel später ein.

2 Pfd. des ersten Kalkwassers wurden schnell in einer Porcellanschale abgeraucht, der trockne Rückstand mit Alkohol von 0,800 geschüttelt und die alsdann filtrirte geistige Flüssigkeit, nachdem sie mit etwas Wasser versetzt war, bis auf ein geringes Volumen abgeraucht. Diese war stark alkalisch, enthielt aber keinen Kalk, wurde durch Platinsalz gelb niedergeschlagen, brauste mit Weinsteinsäure schwach auf und gab einen weissen Niederschlag von Weinstein. Der Alkohol hatte also aus dem abgerauchten Rückstande kaustisches Kali, wovon eine geringe Menge beim Abdampfen an der Luft wieder kohlensauer geworden war, aufgelöst. Der mit Alkohol behandelte Rückstand wurde mit einer geringen Menge Wassers übergossen und, nachdem es einige Stunden mit demselben, welcher zum Theil in kohlensaurem Kalk bestand, in Berührung gewesen war, filtrirt; die klare, alkalisch reagirende Flüssigkeit gab beim langsamen Abrauchen längliche durchsichtige Krystalle, welche an der warmen Luft verwitterten und zum Theil zu Staub wurden. Der nicht krystallisirte Theil, auf einer Glasplatte einige Stunden in den Keller gestellt, wurde wieder feucht und zerfloss grösstentheils.

Die bis zur Trockne abgerauchte Masse löste sich in Wasser vollkommen wieder auf. Weil sich an der Luft wieder kohlensaure Alkalien gebildet hatten, so brauste die Flüssigkeit

stark auf mit Weinsteinsäure, welche, im Ueberschusse zugesetzt, sogleich ein weisses krystallinisches Pulver von Weinstein bildete. Das Platinsalz gab darin ebenfalls einen gelben Niederschlag. Eben so bildeten salpetersaures Silber und Chlorbaryum Niederschläge, welche sich in Salpetersäure nicht vollkommen wieder auflösten.

Es befanden sich also in dem Rückstande des abgedampften *ersten* Kalkwassers ausser dem kohlensauren Kalk noch Kalk, Kali und Natron, welche letztere zum Theil wieder kohlensauer geworden waren, so wie Spuren von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium.

In dem *letzten* Kalkwasser, welches wie das erste behandelt wurde, waren keine freien Alkalien wahrzunehmen, aber noch Spuren von schwefelsauren Salzen und Chlormetallen.

Kalkstein.

Die an der Isar vorkommenden Gerölle von Kalkstein, welche in der Kalkbrennerei und zum Pflastern der Strassen häufig benutzt werden, wurden auf Chlorverbindungen und auf schwefelsaure Salze untersucht. Zu dem Ende wurden diese gestossenen Steine in reiner Salpetersäure zu einer neutralen und gesättigten Flüssigkeit aufgelöst; in dieser brachte salpetersaures Silber einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag hervor, welcher sich ganz wie Chlorsilber verhielt, wodurch auf die Gegenwart von Kochsalz oder eines andern Chlorürs hingedeutet wird.

Es wurden ferner 4 Pfd. der gut abgewaschenen weissen Gerölle zu sehr feinem Pulver gerieben und dann mit 4 Pfd. Wasser in einer Flasche übergossen, oft umgeschüttelt und damit 2mal 24 Stunden stehen gelassen.

Die klar abgegossene und filtrirte Flüssigkeit, mit einigen Tropfen salpetersauren Silbers versetzt, wurde schwach opalisirend und setzte in der Ruhe nur eine geringe Menge von Chlorsilber ab. Nachdem aber das filtrirte Wasser durch Abdampfen bis auf $1/_{20}$ seines Volumens reducirt war, entstanden darin sogleich durch salpetersaures Silber, so wie durch Barytsalz, weisse, in Salpetersäure unlösliche Niederschläge, wodurch die Gegenwart von schwefelsauren Salzen und Chlorüren auf das Sicherste dargethan wird.

Deutlich alkalisch war die bis auf ein geringes Volumen abgerauchte Flüssigkeit nicht. Nach 24 Stunden war die an einem warmen Orte stehen gebliebene Flüssigkeit ganz ausgetrocknet, und nun zeigten sich auf dem Boden des Uhrglases deutliche Würfel von Kochsalz. Die concentrirte Auflösung dieses Rückstandes wurde von Platinchlorid gelb niedergeschlagen und enthielt deshalb auch ein Kalisalz.

In dem im Innern grauschwarzen, sehr harten Kalkstein befindet sich eine organische Substanz, welche aus derselben durch Wasser aufgelöst wird und beim Abdampfen des Wassers und Erhitzen des trocknen Rückstandes verkohlt. Diese organische Substanz ist dagegen in den weissen Kalksteinen nicht vorhanden, wenigstens nicht in wahrnehmbarer Menge *).

Ich habe noch die Vorsicht gebraucht, das zum Ausziehen der Kalksteine zu verwendende destillirte Wasser bis zu $1/30$ seines Volumens abzurauchen, welches aber in diesem Falle weder von Silber- noch Barytsalz getrübt wurde, wodurch bei mir jeder Zweifel gehoben wird, dass das Kochsalz und Glaubersalz nicht in den untersuchten Kalksteinen enthalten sein sollten.

Es befindet sich demnach in diesem Gerölle eine geringe Menge Kochsalz in freiem ungebundenem Zustande. Auch das kleesaure Ammoniak bringt in der Flüssigkeit eine schwache Trübung hervor, weshalb sich in derselben auch ein Kalksalz befindet, indem der kohlensaure Kalk nach Bucholz wenig auflöslich in Wasser ist.

Kalksteine und kochendes Wasser.

3 Pfd. Geröll der Münchner Pflastersteine **), fein gepulvert, wurden mit 4 Pfd. Wasser eine Stunde lang in einem silbernen Kessel gekocht und dann noch heiss durch ein gut ausgewaschenes Filter filtrirt.

Von dieser filtrirten Flüssigkeit wurde das kleesaure Ammoniak zwar allmählig getrübt, wegen der geringen darin auf-

---

*) Vorzuziehen ist es, die Flüssigkeit klar abzugiessen, ohne dieselbe zu filtriren, weil das Filter dem Wasser, wenn auch nicht immer Chlorüre, doch eine organische Substanz mittheilt, wodurch das der Flüssigkeit hinzugefügte Silber an der Sonne weinroth wird.

**) Die Steine waren grauschwarz und sehr hart.

gelösten Menge von kohlensaurem Kalk, aber mit salpetersauren Silber und Chlorbaryum zeigten sich die Niederschläge nicht in auffallend grösserer Menge als in dem Falle, wo das Kalksteinpulver mit kaltem Wasser behandelt war.

Man sieht also, dass das Wasser aus unseren Kalksteinen der jüngern Formation eine geringe Menge von schwefelsauren Salzen und Chlorüren mit Basen von Kali und Natron aufnimmt, und wohl nur denjenigen Theil der Salze, welcher nicht vom Kalkstein eingeschlossen ist; denn anders verhält es sich, wenn man diese Kalksteine in reiner Salpetersäure auflöst und dann die neutrale Flüssigkeit mit Silber- und Barytsalz versetzt, in welchem Falle nun die Gegenwart der schwefelsauren Salze und Chlorüre leicht und in grösserer Menge wahrzunehmen ist.

Da sich der weisse Kalkstein in Chlorwasserstoffsäure vollkommen auflöst und beim Abdampfen nicht gelatinirt, selbst dann nicht, wenn auch dazu der gebrannte Kalkstein angewandt wird, so ist die Gegenwart eines unlöslichen Kalisilicates in demselben wohl nicht anzunehmen und folglich auch nicht die Ansicht, dass das freie Alkali durch Zersetzung des Kalisilicates beim Brennen der Kalksteine jüngerer Formation entstehe. Es lässt sich auch die Gegenwart freier Alkalien in unserem gebrannten Kalk wohl dadurch erklären, dass die in dem Kalksteine enthaltenen Kali- und Natronsalze beim Brennen zum Theil zersetzt werden.

Da wir endlich in unserem sogenannten Münchner Kies und folglich auch im Boden der nächsten Umgebungen von München Salze finden, welche Kali und Natron zur Basis haben, so ist es auch nicht mehr nothwendig, anzunehmen, dass die Pflanzen *Glimmer*, *Feldspath* oder *Thonarten*, welche häufig Kalisilicate enthalten, im Boden treffen müssen, um daraus das Kali abzuscheiden und bei der Vegetation aufzunehmen.

XXVIII.

Ueber die mikroskopische Analyse des Ivaner Meteorstein-Regens vom 10. August 1841 und dessen nachweislichen terrestrischen Ursprung.

Von

EHRENBERG.

(Aus den Ber. der Berl. Academie.)

Der Freiherr v. Reichenbach, der bekannte verdienstvolle Chemiker in Böhmen und 1833 der unermüdliche und glückliche Sammler der Meteorsteine von Blansko, hat in No. 276 der Wiener Zeitung einen umständlichen Aufsatz über einen sehr merkwürdigen Fall eines neuen Meteorstein-Regens bekannt gemacht, der in der Umgegend des Dorfes Ivan in Ungarn am 10. Aug. 1841 stattgefunden hatte. Dieser Aufsatz ist in andere, wahrscheinlich sehr viele Zeitungen übergegangen und hat eine sehr allgemeine Theilnahme erregen müssen. In der *Allgem. Augsburger Zeitung* steht er in den Beilagen zum 20. und 21. October d. J., No. 293 und 294.

Es war nämlich bei Ivan Abends gegen 10 Uhr bei ruhiger Luft, bedecktem dunklem Himmel und tiefer Finsterniss plötzlich ein kurzer, aber starker Platzregen gefallen, mit welchem sehr heftig schlagende, dem Hagel ähnliche Körner vom Himmel herabfielen. Diese Körner sind zum Theil von einem Feldhüter direct im Hute aufgefangen worden und zeigten sich beim Anfühlen des Nachts ganz verschieden vom Hagel, am Morgen aber als schwarzbraune Steinchen, die der Mann einem Waldmeister, seinem Vorgesetzten, wie es scheint, überbrachte, was dieser bestätigt hat.

Hr. v. Reichenbach hat zur sichern Ermittelung des Thatbestandes eine Reise in jene Gegend gemacht. Die Geistlichen und Beamteten der Umgegend bekräftigten zum Theil aus eigner directer Erfahrung die Sache, und obwohl bei den in grossen Massen herabgefallenen Steinkügelchen eine sehr grosse Aehnlichkeit mit gekörntem Raseneisenerz oder Bohnenerz nicht zu verkennen war und in die Augen fiel, so war doch der Boden, auf dem sie zum grossen Theil noch lagen, keinesweges

ihr ursprünglicher Mutterboden, und das Fallen aus der Luft war erwiesen.

Hr. v. Reichenbach weist in diesem Falle die sich etwa aufdrängende Meinung, dass das Phänomen von einer Wasserhose ausgegangen sei, selbst zurück und berechnet, dass, da er auf je $1/2$ Quadratzoll der Oberfläche jener betroffenen, sehr ausgedehnten Gegend ein Körnchen annehmbar beobachtet habe und in einem Pfd. der Masse 4000 Körnchen zählte, der gefallene Steinregen seiner ganzen Ausdehnung nach 350000 Millionen Steinchen enthalten haben möge, die etwa 350000 Ctr. wiegen. Ferner hat Hr. v. Reichenbach berechnet, dass in der Luft wahrscheinlich die einzelnen Kügelchen je 11 Fuss von einander entfernt geschwebt haben mögen, und findet daher diese schwebende gekörnte feste Masse gar sehr einer Kometensubstanz ähnlich, welche, obwohl fest, doch durchsichtig sei, wegen des Abstehens der Theilchen von einander.

„Was liegt uns also nach allem dem im Wege," fährt er fort, „diese Heerde von Hunderttausenden von Millionen kleiner Weltkörper wie einen wahren Mikrokosmus aufzufassen, der gewiss seine inneren Bewegungsgesetze so genau wie seine äusseren befolgte, seit Jahrtausenden den ursprünglich empfangenen Geboten gehorchte fort und fort, bis die ganze kleine Welt endlich an eine andere, unermesslich viel grössere anrannte und zerschellte? Ist es ein Kartenhaus, das der Wind zusammenweht? Oder ist es die Vorbedeutung unserer eignen spätern Zukunft; ist uns unseres eignen Nebelfleckes Schicksal, des Sonnensystems und der Milchstrasse Endgeschick damit in Ahnung gestellt?"

Hierauf spricht Hr. v. Reichenbach die Meinung aus, dass alle Bohnenerze vom Himmel gefallene Weltkörper sein mögen und dass wir neben den vulcanischen, plutonischen und neptunischen nun auch jovische Gebirgsformationen einzureihen haben möchten.

So hält denn der wissenschaftliche Enthusiasmus des Beobachters das Ereigniss von Ivan ausdrücklich für den Eingangspunct einer neuen Reihe von Erscheinungen in der Astronomie, Geologie und Physik.

Durch den Director der kaiserl. Naturalien-Sammlungen in Wien, den auch durch seine früheren Mittheilungen über die

Meteorsteine sehr bekannten und verdienten Hrn. v. Schreibers, erhielt ich vor einigen Tagen eine Probe jener Meteorsteinchen von Ivan, mit dem Wunsche, dass ich dieselben doch einer mikroskopischen Analyse unterwerfen möchte. Die in Wien vorgenommene sei in Rücksicht auf mikroskopische Organismen erfolglos gewesen.

Ich entledige mich dieses ehrenvollen Auftrages vor der Academie der Wissenschaften, indem ich zugleich die mir übersandte Masse, von der ich nur 4 Körner der Untersuchung geopfert habe, hierbei zur Ansicht vorlege und in einigen Tagen dem königl. Mineraliencabinet zu fernerer Aufbewahrung übergeben werde.

Diese Masse, aus 30 und einigen Körnern bestehend, deren grösste einer Haselnuss gleichen, deren kleinste einer Linse etwa im Durchmesser ähnlich sind, ist in ihren Theilen unregelmässig gerundet und zeigt eine concentrisch schalige Bildung, wie das Bohnenerz, ist aber leichter als dieses zu sein pflegt.

Ich habe die mikroskopische Untersuchung auf verschiedene Weise vorsichtig vorgenommen. Sogleich der erste Anblick der Masse nach dem Abschaben kleiner Theilchen ergab das auffallende Resultat sehr vieler beigemischter fragmentarischer heterogener Quarzkörner, eingehüllt in ein eisenocherartiges Cement.

Durch Glühen wurde die Masse nicht roth. Hierauf habe ich durch Kochen mit Salzsäure das Eisen und übrige darin Auflösliche zu entfernen gesucht, um die anderen festen, mechanisch beigemengten Theile schärfer erkennen zu können, und das geschah leicht. Die Salzsäure färbte sich dunkelgelb, und die festen Theile, früher schwarzbraun, wurden gelblich-weiss. Unter dem Mikroskope erschien dieser Rückstand einem gewöhnlichen feinen Quarzsande sehr gleich, besonders einem solchen, wie er sich in plastischem Thone zeigt.

Ferner habe ich ein Steinchen unter destillirtem Wasser ganz allmählig zerdrückt, wobei es sich wie erhärteter Thon verhielt. Vorher hatte ich dasselbe mit destillirtem Wasser abgewaschen.

Durch diese verschiedenen Methoden und die im Innern und Aeussern der Substanz vorgenommenen Untersuchungen erhielt ich dasselbe Resultat, dass nämlich die Masse nicht homogen, nicht

blos eine chemische Verbindung von Eisen mit anderen Stoffen, sondern dass sie aus sehr heterogenen Theilen mechanisch zusammengesetzt war, deren Hauptbestandtheil dem Volumen nach nicht das Eisen, sondern ein feiner, durch Eisenoxyd und vielleicht andere Metalle, besonders aber auch durch einen feinen thonartigen Kieselmulm cementirter Quarzsand ist. Von der schon von Hrn. v. Reichenbach vorgenommenen chemischen Analyse übergehe ich das Speciellere und bezeichne nur die Substanz in ihrer mechanischen Zusammensetzung als dem Eisenbohnenerze ganz ähnlich.

Es gelang mir so wenig, als es den Beobachtern in Wien gelungen war, Infusorien in der Masse aufzufinden, die etwa den terrestrischen Ursprung derselben erwiesen hätten, allein der Quarzsand in dieser Form schien mir schon ganz ungeeignet, der Substanz einen kosmischen Ursprung zuzuerkennen.

Eine intensiv fortgesetzte Untersuchung brachte mich auf den Gedanken, die in Säuren und Wasser unlöslichen festen Theilchen nach ihrer Schwere von einander zu sondern und besonders die grosse Masse des Quarzsandes, welche die mikroskopische Betrachtung des Uebrigen sehr erschwerte, mechanisch zu entfernen. So wandte ich denn eine feine Methode des Schlämmens an. Unter den so in ein geringeres Volumen gebrachten leichteren Theilchen bekam ich dann ein offenbares feines schwarzes Fragment eines Pflanzenkörpers zur Ansicht, und aus seinen 5 reihenweise gestellten Augenpunkten liess sich auch mit einiger Sicherheit auf Fichtenholz schliessen. Es ist mir geglückt, das Stäubchen zu isoliren und zu weiterer Vergleichung aufzubewahren.

Das Steinchen, woraus dieses Fragment kam, war nicht mit destillirtem Wasser abgewaschen worden. Ich wandte nun besondere Aufmerksamkeit auf das im destillirten Wasser gereinigte und zerdrückte Steinchen.

Auch hier fand ich durch dieselbe Methode mehrere feine Pflanzenreste und unter diesen ein Theilchen einer so entschieden dikotylischen Pflanze, dass die Spiralfasern völlig deutlich vor Augen lagen. Zwei andere Theilchen zeigten zwar auch Röhrengefässe und den Charakter dikotylischer Pflanzenbildung, allein nicht so entschieden in einer in die Augen fallenden Form. Ich habe sie sämmtlich aufbewahrt und mitgebracht.

Nun habe ich die mühsamen Untersuchungen nicht weiter als dahin ausgedehnt, mir selbst ein für meine Ueberzeugung und Urtheil genügendes Material von Anschauungen über die mechanische Zusammensetzung der Steinchen zu verschaffen. Dass die von dem im destillirten Wasser abgewaschenen und mit solchem weiter behandelten Steinchen herstammenden Pflanzenfragmente doch nur der äussern Rinde angehören und zufällig daran gekommen sein könnten, ist mir selbst nicht wahrscheinlich, und mir ist in anderen Sumpferzen des Eisens dasselbe vielfach vorgekommen. Auch habe ich, wie es sich von selbst versteht, alle etwa in der Luft um mich oder im Staube der Geräthschaften vorkommenden vegetabilischen Stäubchen zu eliminiren mich sorgsam bemüht, ein Umstand, der bei dergleichen feinen Untersuchungen gar sehr zu beachten ist, obschon er den Geübten nur einzeln und selten irren kann.

Da Pflanzentheile dieser Art sich weder im Weltraume bilden noch aufhalten können, auch der Quarzsand dieser Art, als heterogene Fragmente, nicht wohl den kosmischen Verhältnissen angepasst werden kann, so scheint mir der terrestrische Ursprung jener ungarischen Meteormasse mit Hülfe der mikroskopischen Analyse eben so gründlich entschieden wie der des Meteorpapiers von 1686, worüber ich früher der Academie berichtet habe.

Was das Eisen anlangt, so ist dieses in jenen Gebilden offenbar in einem secundären Zustande, und der feine, damit mechanisch innig gemengte Kieselmulm könnte leicht sammt dem Eisen den kleinen Schalen der *Gallionella ferruginea* angehört haben.

Gerade so ist es aber auch beim Bohnenerz, und es ist mithin das Resultat der Untersuchung, dass die ungarische, wahrscheinlich, wie es auch Hr. von Schreibers ausdrücklich vermuthet, durch einen starken elektrischen Wirbel oder Sturm hoch in die Luft und mehr oder weniger weit weggetragene Masse ein in irgend einem sumpfigen Boden oder See gebildetes Eisenbohnenerz wirklich ist, welches sich von anderen Formen dieser Art durch seinen grössern Sandgehalt auszeichnet und dadurch an Gewicht um so viel leichter ist, als solches Eisen und Quarz differiren. Das Niederfallen von reinem Bohnenerze ohne Beimischung anderer Substanzen erklärt sich wohl durch die Erscheinung des Wurfens beim Reinigen

des Getreides und die beim Schlämmen, wo sich oft auf überraschende Weise das Gleichartige in gleichen Raum zusammengelegt, das Ungleichartige in andere Räume verbreitet.

Denkbar ist es auch, dass eine Wasserhose den ganzen Boden eines Sees aufwühlen und eine gewaltige Masse Schlamm auf eine wirbelnde Wolke übertragen könne, die, ohne selbst mit dem Rande des Sees in weitere Berührung zu kommen, diese Masse spurlos durch den Luftraum weiter führt und zuletzt, mit dem Aufhören des Wirbels allmählig sichtend, fallen lässt. Bei den bekannten Fischregen scheint diess sogar der gewöhnliche Verlauf zu sein, denn von Verwüstungen ist dabei wohl nie die Rede gewesen, See und Umgegend verrathen zuweilen keine Spur der Gewalt.

Da dessenungeachtet das Herabfallen einer bis zu approximativ so hohem Gewicht ansteigenden Masse aus der Luft ein sehr seltenes und sehr merkwürdiges Phänomen verbleibt, für dessen genaue Erörterung die Wissenschaft dem Hrn. v. Reichenbach dankbar verpflichtet ist, so ist eine Aufbewahrung dieser und ähnlicher Substanzen bei den eigentlichen Meteormassen, um sie im Gedächtnisse zu erhalten, doch allerdings zu empfehlen und zu wünschen, dass jede ähnliche Erscheinung sich einer eben so aufopfernd sorgsamen Nachforschung erfreuen möge.

Nachschrift der Redaction.

Die in Vorstehendem beschriebenen angeblichen Meteorsteine sind auch von Rumler (*Poggend. Ann. 1841. No. 10*) der chemischen Analyse unterworfen worden. Der Verf. hatte Gelegenheit, eine Partie von 80 Pfd. zu untersuchen, unter welcher sich mehrere verschiedene Substanzen unterscheiden liessen, von denen einige als zusammengehörig betrachtet werden mussten, während eine aus Geschieben von Quarz, Sandstein etc. bestehende Anzahl von Steinen als zufällig beigemengt angesehen werden musste. Die Substanzen der einen Gruppe (spec. Gew. 2,46, 2,84, Härte kaum über 2) bestanden aus Eisenoxydhydrat, Manganoxydul, Kieselerde, Thonerde, Kalkerde, Phosphorsäure und Spuren von Talkerde, Schwefelsäure und Kohlensäure, und verloren beim Glühen zwischen 9 und 14 p.C.

Wasser. Das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile war in verschiedenen Körnern wechselnd. Im Wesentlichen stimmte die Zusammensetzung, bis auf den sehr geringen Kohlensäuregehalt, mit jener der schwedischen Sumpf- und Seeerze überein. Die Körner einer zweiten Gruppe stellen einen feinkörnigen, durch Eisenoxydhydrat und Thonerde verbundenen, sehr quarzreichen Sand dar. Die Körner einer dritten Gruppe sind von vielen Varietäten des gewöhnlichen Bohnenerzes kaum zu unterscheiden. Der Verf. hält es für unzweifelhaft, dass die Körner nichts Anderes sein möchten als durch irgend ein irdisches Meteor (Wind- oder Wasserhose) aus den Seen und Sümpfen der Umgegend emporgehobenes und in dem Umkreise von Ivan wieder niedergefallenes Seeerz, so wie es in Schweden unter den Namen *Purlemalm* und *Krut* oder *Hagelmalm* bekannt ist, wo es auf dem Grunde der Landseen sich findet u. s. w.

XXIX.

Ueber Arsenik- und Antimonwasserstoffgas.

Von

Dr. W. MEISSNER.

Die von den Chemikern bisher angestellten Versuche, das mittelst des Marsh'schen Apparates entwickelte Antimonwasserstoffgas von dem Arsenikwasserstoffgase auf eine augenfällige Weise leicht zu unterscheiden, haben bis jetzt noch kein ganz befriedigendes Resultat geliefert. Sie reichen namentlich für den Fall nicht aus, wo beide Gasarten gemengt vorkommen und das Antimonwasserstoffgas in geringer Menge zugegen ist. Selbst die Anwendung des salpetersauren Silberoxydammoniaks, welches neuerlich von Marsh zu diesem Zwecke empfohlen ist, giebt keine hinreichende Sicherheit, denn enthält das Gemenge geringe Antheile Antimonwasserstoffgas, so wird die Farbe dadurch nicht wesentlich verändert. Da es nun bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Wichtigkeit ist, die Natur des entwickelten Gases schnell zu erkennen, zumal wenn nur kleine Portionen verdächtiger Substanz in Arbeit genommen werden können, so richtete ich im Laufe einiger Versuche mit

dem Marsh'schen Apparate mein Augenmerk auf diesen Punct. Ich habe mich dabei der thätigen Mitwirkung meines Freundes, des Hrn. Dr. Hankel, zu erfreuen gehabt, mit welchem die Versuche theils gemeinschaftlich, theils controlirend angestellt wurden.

Lässt man Arsenikwasserstoffgas durch eine Auflösung von Aetzkali, Aetznatron oder Aetzammoniak in Alkohol streichen, so bemerkt man weder eine Farbenveränderung noch eine Trübung der Flüssigkeit. Nach 24 Stunden hatten sich aus den beiden ersteren nur einige leichte weissliche Flocken abgelagert, ungeachtet der Gasstrom fast eine Stunde unterhalten wurde. Wie bekannt, verhalten sich die wässrigen alkalischen Auflösungen auf gleiche Weise. Wenn man aber nun durch die genannten Flüssigkeiten Antimonwasserstoffgas leitet, so werden dieselben schon nach kurzer Zeit mehr oder weniger braungelb gefärbt und man bemerkt bei den Kali- und Natronlösungen sehr schnell an den Stellen der Entbindungsröhre, wo das Gas mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, die Bildung braunschwarzer Flocken, deren Menge bei fortschreitendem Durchströmen zunimmt und welche sich in der Flüssigkeit niedersenken. Die braungelbe Farbe der Flüssigkeit geht sehr bald in Dunkelbraun über, wobei das Ganze durch braunschwarze Flokken getrübt erscheint. In der Ammoniakflüssigkeit liess sich anfangs keine Trübung bemerken; die wasserhelle Farbe derselben ging durch das Hellgelbe, Hellbraune in's Dunkelbraune über und erlitt hier erst eine schwarze flockige Trübung. Die Flocken lagerten sich nach mehrstündiger Ruhe vollständig ab, so dass die überstehende Flüssigkeit wasserhell erschien.

Hiernach besitzen also die genannten geistigen alkalischen Auflösungen die Eigenschaft, das Antimonwasserstoffgas schnell zu zersetzen und das Metall daraus abzuscheiden. Die Zersetzung gelingt sowohl mit concentrirten als verdünnten Lösungen und erfordert nur kurze Zeit, um bemerkbar zu werden.

Dieselben Erscheinungen, welche das reine Antimonwasserstoffgas mit diesen Auflösungen darbietet, zeigen sich nun auch, wenn es mit Arsenikwasserstoffgas auf gleiche Weise behandelt wird. Um den Grad der Empfindlichkeit des Verfahrens kennen zu lernen, wurden Gemenge von arseniger Säure mit 1 p.C., $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ p.C. Brechweinstein in die Entbindungsflasche gebracht, das Gas mittelst Zink und Salzsäure

entwickelt und durch die Liebig'schen Kugeln geleitet, in welchen sich alkoholische Ammoniakflüssigkeit befand. Beim Durchströmen des aus dem ersten Gemenge entwickelten Gases wurde die Flüssigkeit schnell braun gefärbt. Das Gas des zweiten Gemenges bewirkte bald eine hellgelbe Färbung der Flüssigkeit in der ersten Kugel, welcher die 4 anderen Kugeln kurz nachfolgten. Gegen das Ende der Operation erschien die Flüssigkeit der letzten Kugel braun gefärbt und getrübt. Das Gas aus dem dritten Gemenge, mit $^1/_{1000}$ p.C. Brechweinstein, färbte den Inhalt aller Kugeln mehr oder weniger gelb.

Es reichen diese Versuche schon hin, zu zeigen, dass die erwähnten geistigen alkalischen Auflösungen ein sehr empfindliches, sicheres und leichtes Mittel darbieten, sowohl das Arsenik- von dem Antimonwasserstoffgase augenfällig zu unterscheiden, als auch sehr geringe Beimengungen des letztern in dem erstern nachzuweisen. Es fehlte uns für jetzt an Zeit, zu ermitteln, ob das Antimonwasserstoffgas von den alkalischen geistigen Auflösungen vollständig zersetzt wird und ob das Arsenikwasserstoffgas durch dieselben gar keine Zersetzung erleidet. Wir werden diese Prüfung nebst mehreren sich daran reihenden in der Folge unternehmen.

Eine zweite, etwas umständlichere Methode besteht darin, dass man die Metallringe, welche sich beim Erhitzen der Glasröhren bilden, durch welche die beiden genannten Gase strömen, mit Jod behandelt. Die Gase wurden durch eine Glasröhre geleitet, welche in der Mitte in 2 Kugeln ausgeblasen war. Beim Erglühen der Röhre durch zwei untergesetzte Spirituslampen überzogen sich die inneren Flächen der Kugeln sehr bald mit Metall. Brachte man nun in das eine Ende der Röhre etwas Jod, erhitzte dasselbe und liess den Joddampf in die erwärmten Kugeln streichen, so verband sich das Jod sehr bald mit dem Metall. Das Jodarsenik war strohgelb gefärbt, glänzend und von krystallinischer Structur. Das Jodantimon besass eine röthlich-gelbe Farbe, war matt und liess keine krystallinische Structur wahrnehmen. Wurden beide mit Wasser übergossen, so löste sich das erstere auf, das letztere nicht bemerklich.

Es liesse sich demnach auch auf diese Weise ermitteln, ob ein Gasgemenge neben Arsenik- auch Antimonwasserstoffgas

enthält. Wir haben jedoch unsere Versuche hierüber noch nicht so weit ausgedehnt, um diese Methode in Hinsicht auf Empfindlichkeit und Sicherheit empfehlen zu können.

XXX.

Ueber die Bildung von Cyanverbindungen in den Producten des Mägdesprunger Hohofens.

Vom

Oberbergrath ZINCKEN zu Mägdesprung und Dr. C. BROMEIS zu Cassel.

1. Vorkommen.

Nach der letzten Campagne des hiesigen Hohofens wurde mir eine Quantität einer metallisches Blei und Salz haltigen Kohle gebracht, welche von den Rückständen in dem Gestelle des ausgeblasenen Hohofens, worin sich auch eine Eisensau befand, gesammelt war, da man wusste, dass ich längst ähnliche Producte untersucht und die Resultate an mehreren Orten bekannt gemacht hatte. Schon in *v. Strombeck's Uebersetzung von Breislak's Geologie, 1. Bd. S. 367 (Braunschweig 1819)* habe ich das Vorkommen von salzsaurem Kali in den Zorger und Rothehütter Hohöfen 1817 u. f. nachgewiesen; auch Fr. Koch (jetzt Bergrath zu Grünplan) hat in seinen *Beiträgen zur Kenntniss krystall. Hüttenproducte (Göttingen 1822) S. 88* das Vorkommen von salzsaurem Natron und Kali, gleichfalls zu Rothehütte (1813) und Königshütte in den Hohöfen an der Arbeitsseite des Ofens, in der Höhe der Rast, hinter einer Schale Sandstein, erzählt. Leider sind von allen diesen Vorkommen keine quantitativen Analysen gemacht worden. Da nun nach meiner Meinung diesen Vorkommen analog die im Jahre 1840 vorgekommenen salzhaltigen Kohlen Chlorsalze enthalten mussten, ich aber wünschte, nunmehr endlich eine gehörige quantitative Analyse zu veranlassen, Salz und Kohle aber durch Klauben nicht zu trennen waren, so übergoss ich die Kohlen in grossen Abrauchschalen mit destillirtem Wasser, um sie gehörig auszulaugen. Durch Dienstgeschäfte und Reisen kam diese An-

gelegenheit ganz in's Vergessen, und als ich nach vielleicht 4 Monaten oder noch länger meine Gefässe ansah, war mit der Masse darin eine bedeutende Veränderung vorgegangen. Die Kohlen waren in eine Masse eingeknetet, welche sich opalartig, wie Buchbinderkleister, Opodeldok oder feste Molken, noch ganz feucht und wie Gallerte zu zerdrücken, darstellte. Ein heftiger Ammoniakgeruch gab sich beim Zerdrücken dieser Masse zu erkennen, und es fanden sich Salzkrystalle porphyrartig in derselben ausgeschieden, welche ganz fest und trocken waren, während, wie bemerkt, die gallertartige Masse noch ganz feucht war. Die Salzkrystalle zeigten sich in folgender Gestalt.

1) Zwei- und einaxiges Krystallsystem, Quadratoctaëder mit gerade angesetzter abstumpfender Endfläche, so dass zum grössten Theile Tafeln mit zugeschärften Seitenflächen daraus entstehen, aber auch bei einigen Krystallen die Pyramiden vorwalten. Bei diesen ist jedoch nur eine Pyramide mehr ausgebildet, die andere entgegenstehende stark tafelartig abgestumpft, so dass eine sehr ungleiche Abstumpfung, von der Grundkante aus gerechnet, eintritt. Den Grundkantenwinkel habe ich noch nicht gemessen; die Krystalle sind übrigens gut messbar.

Bei einem Krystalle sind die verticalen Eckenkanten gleichmässig abgestumpft. Die Krystalle sind parallel der gerade angesetzten Endfläche wie Glimmer spaltbar, es scheinen auch nach anderen Richtungen Spaltungen, zumal parallel den Seitenflächen, stattzufinden, doch bin ich darüber unsicher geblieben.

2) Die Farbe der Krystalle ist ganz gleich der des Aquamarin, sie haben Glasglanz und sind durchsichtig.

3) Ihre Grösse ist von 2 Lin. Durchmesser der Grundfläche bis zu ganz kleinen Dimensionen. Sie sind weich, mit dem Nagel zu ritzen.

Die gallertartige Masse, in welcher die vorbeschriebenen Krystalle sich porphyrartig befinden, welche ich auch für den Augenblick nicht näher prüfen konnte, erhärtete zum Theil zu Masse von erdigem Ansehen, färbte sich röthlich wie Rothbraunsteinerz, und in den durch das Festwerden entstandenen Rissen schieden sich weisse durchsichtige krystallinische Salzmassen aus, welche auch die feucht zerbrochenen und nachher erhärteten Stücke ganz überzogen. Aus der Kohle waren haar-

förmige Salze efflorescirt und es fanden sich auch daneben die vorbeschriebenen Krystalle vor, zum Theil häufig.

Ich erwartete nun, obigen Bemerkungen gemäss, Chlorsalze in diesen Massen, aber es erwies sich ganz anders. Erst im Herbste vorigen Jahres untersuchte ich die Krystalle sowohl als die umschliessende Masse vorläufig und glaubte in ersteren Chlor, Cyan und Kali, in letzterer aber ausserdem kohlensaures Manganoxydul, kohlensaures Kali etc. gefunden zu haben. Den Cyangehalt bestätigte Hr. Dr. Bromeis sofort durch Controleversuche bei einem Besuche hier zu Mägdesprung. Da hier noch eine genaue Analyse sehr wünschenswerth war, so übergab ich hierzu Hrn. Dr. Bromeis, welcher zu einer quantitativen Analyse sich erbötig erklärte, diese merkwürdigen Vorkommen.

Durch die von demselben gefundenen Resultate wurden meine Beobachtungen nicht alle bestätigt. Da ich mit salpetersaurem Silber einen sich an der Luft schwärzenden Niederschlag in der Auflösung der Krystalle erhalten hatte, so schloss ich auf eine Chlorverbindung. Hr. Dr. Bromeis hat mich indessen belehrt, dass durchaus kein Chlor in den Krystallen sei und dass der Niederschlag von Cyanwasserstoff herrühre, welcher mit salpetersaurem Silber einen weissen, an der Luft sich schwärzenden Niederschlag giebt, der in Ammoniak lösbar ist. Ich mache dieses Geständniss, dass ich theilweise im Irrthume gewesen bin, deshalb sehr gern, um meinen wissenschaftlichen Freunden, denen ich bereits brieflich Nachricht von diesen interessanten Körpern gegeben habe, diese Berichtigung mitzutheilen und Andere auf diesen leicht zu begehenden Irrthum aufmerksam zu machen. Da die Resultate der sehr interessanten Untersuchung des Hrn. Dr. Bromeis unten vollständig mitgetheilt werden und die Erklärungen enthalten, welche über die Bildungsart des Cyans in diesen Hohofenproducten wünschenswerth sind, so enthalte ich mich jeder weitern Bemerkung, bedaure jedoch sehr, dass Hr. Dr. Bromeis nicht auch die einhüllende Masse quantitativ untersucht hat.

Dass noch andere Bedingungen bei der Bildung des Cyans im Hohofen stattgefunden haben, als das Zusammentreffen der Stickstoff haltenden Gebläseluft mit der Kohle, lässt sich schon als wahrscheinlich daraus schliessen, dass dieselbe früher nicht

beobachtet ist. Die heisse Gebläseluft und der grosse Mangangehalt der Beschickung scheinen besonders wirkende Ursachen gewesen zu sein; es wird daher eine Aufgabe werden, die Beobachtung dieses interessanten Gegenstandes weiter zu verfolgen. Vor Allem ist es wichtig, die früher erfolgten Hüttenproducte ähnlicher Art und ähnlichen Vorkommens genau zu untersuchen, welches ich nach Möglichkeit veranlassen werde.

C. Zincken in Mägdesprung.

II. Analyse.

Während meines letzten Aufenthaltes am Harz erhielt ich von dem Hrn. Oberbergrath Zincken eine ganz mit Salzen imprägnirte Masse, welche in der letzten Campagne des Mägdesprunger Hohofens beim Ausblasen auf einer Eisensau in reichlicher Masse entdeckt war, zur Untersuchung.

Hr. Zincken machte mich hierbei besonders auf eine krystallisirte Verbindung, welche er nach dem Auslaugen der Masse und langsamem Eintrocknen in der rückständigen Salzmasse aufgefunden hatte und welche er für Chlorcyankali hielt, wie auf einen bedeutenden Ammoniakgehalt aufmerksam, der sich beim Zerbrechen der gebildeten Salzmasse deutlich kund gab. Dieser erschien anfangs in der fast ganz geschmolzenen Masse um so räthselhafter, da der Hohofen nicht mit Coaks, sondern mit harten Holzkohlen betrieben und auch der Ammoniakgehalt zu bedeutend war, als dass er von zufällig in den Hohofen gebrachten stickstoffhaltigen Körpern hätte herrühren können.

Doch bei näherer Untersuchung dieser durch Auslaugung mit Wasser gebildeten Masse, so wie der eben erwähnten Krystalle, fand ich neben bedeutenden Portionen von freiem Kali, kohlensaurem Kali, kieselsaurem Kali, mangansaurem Kali (welches jedoch grösstentheils schon zersetzt war), einen beträchtlichen Gehalt an cyansaurem Kali, Cyankalium und Cyaneisenkalium, indem, wie aus nachfolgender Analyse ersichtlich, letzteres die erwähnten schönen vierseitigen tafelförmigen Krystalle ausmachte.

Stimmten auch die Krystalle in ihrer Form genau mit der des Blutlaugensalzes überein, so machte mich doch ihre schöne hellgrüne Farbe für ihre Reinheit besorgt, weshalb ich sie zum Behufe einer quantitativen Analyse noch einmal in Wasser umkrystallisirte. Die grüne Farbe, welche durch eine Spur von

beigemengtem Eisencyanid herzurühren schien, war hierdurch ganz verschwunden, indem nun die ausgeschiedenen Krystalle die eigenthümliche gelbe Farbe des Blutlaugensalzes besassen.

0,2032 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren beim Trocknen im Wasserbade 0,0260 Gr. Wasser.

Dieses so getrocknete Salz wurde zur Bestimmung des Kaliums und des Eisens mit concentrirter Schwefelsäure unter Beihülfe von Wärme zersetzt, die überschüssige Schwefelsäure dann abgedampft und die rückständige Masse durch fast dreitägiges Digeriren mit heissem Wasser vollkommen aufgelöst, hierauf das Eisen mit Ammoniak ausgefällt, abfiltrirt und geglüht, die rückständige Flüssigkeit eingedampft und im Platintiegel stark geglüht. Hierbei erhielt ich aus obiger Menge Salz 0,0380 Eisenoxyd, gleich 0,0252 Eisen, und 0,1710 schwefelsaures Kali, gleich 0,0760 Kalium.

Auch habe ich versucht, den Eisengehalt auf die Art zu bestimmen, dass ich die mit Schwefelsäure zersetzte Masse längere Zeit stark glühte, um das schwefelsaure Eisenoxyd in Schwefelsäure und zurückbleibendes Eisenoxyd zu zersetzen, wo man also nur das schwefelsaure Kali, um es vom Eisenoxyd zu trennen, mit Wasser aus der rückständigen Masse auszuziehen brauchte. Dieses gelingt doch nie ganz vollkommen, indem das schwefelsaure Eisenoxyd bei Gegenwart von schwefelsaurem Kali selbst in der stärksten Rothglühhitze nicht vollkommen zersetzt wird, wodurch also sowohl der Kalium- als auch, wegen der Schwerlöslichkeit des wasserfreien schwefelsauren Eisenoxyds, der Eisengehalt viel zu hoch ausfallen muss.

Hiernach berechnet, erhält man für die Zusammensetzung der hier untersuchten Krystalle folgende Zahlen:

			In 100 Th.	Berechn. Zusammensezzung d. Blutlaugensalzes.
Eisen	0,0252	=	12,40	12,85
Kalium	0,0760	=	37,40	37,11
Cyan	0,0760	=	37,40	37,22
Wasser	0,0260	=	12,80	12,82
	0,2032		100,00	100,00.

Beweist auch die grosse Uebereinstimmung der hier angeführten Analysen auf das Unzweifelhafteste, dass die aus erwähnter Salzmasse erhaltenen Krystalle reines Blutlaugensalz

sind, so bleibt es dennoch zweifelhaft, dass sie schon fertig gebildet in der geschmolzenen Masse enthalten waren, und es ist im Gegentheil gewiss, dass sie erst beim Auslaugen aus dem Cyankalium bei der Gegenwart von geringen Mengen Eisen entstanden sind, indem, wie auch Liebig in seiner *Theorie der Blutlaugensalzbildung, Ann. der Chemie u. Pharm. Bd. XXXVIII. Heft 1*, ausführlicher anführt, das Blutlaugensalz schon in der Rothglühhitze zersetzt und stets erst beim Auslaugen des mit Eisen, Eisenoxyd oder Schwefeleisen gemengten Cyankaliums gebildet wird, indem, wenn die Flüssigkeit nur mässig erwärmt ist, sich schon Eisen, da Wasser zersetzt wird, mit Wasserstoffentwickelung auflöst, der Sauerstoff einen Theil des Kaliums in Kali verwandelt und das mit dem Kalium zu Cyankalium verbunden gewesene Cyan an das Eisen tritt, welches nun als Cyaneisen in die Verbindung des Cyankaliums eingeht und dieses in Blutlaugensalz verwandelt. Geschieht diese Auflösung kalt, so wird zwar kein Wasser zersetzt, wohl aber heftig Sauerstoff aus der Luft absorbirt.

Da ferner Cyankalium keinen Augenblick bei Gegenwart von Luft geschmolzen werden kann, ohne dass sich nicht ein Theil davon in cyansaures Kali verwandelte, dagegen die Auflösung des letztern sich schon bei der geringsten Erwärmung zersetzt, indem kohlensaures Kali und entweichendes Ammoniak gebildet werden, dann aber auch das Cyan des Cyankaliums bei Gegenwart von freiem Kali in ebenfalls entweichendes Ammoniak und Ameisensäure beim Auflösen zerfällt, so erklärt Vorhergehendes vollkommen die Bildung sämmtlicher neben dem Cyankalium in der ausgelaugten Masse enthaltenen Salze, wie auch die von Hrn. Zincken nach dem Uebergiessen der kohligen Masse mit Wasser und dem darauf folgenden Ausscheiden der verschiedenen Salze beobachtete reichliche Entwickelung von Ammoniak.

Es bleiben daher nur noch einige Fragen über die Bildung des Cyans selbst bei den in dem Hohofen stattgefundenen Bedingungen übrig.

Betrachten wir nun die für die Bildung des Cyans bekannten und namentlich in der neuern Zeit von Liebig aufgestellten Wege. Nach dem ersten wird während des Glühens von stickstoffhaltigen Körpern mit überschüssiger Kohle und

kohlensaurem Kali Kalium gebildet, welches mit den stickstoffhaltigen Körpern zusammenschmilzt und diesen ihren Stickstoff, indem es zugleich Kohlenstoff aufnimmt, entzieht, welche letzteren sich hierdurch zu Cyan und dieses wieder mit dem Kalium zu Cyankalium verbinden.

Die andere Art ist die, dass Ammoniak gebildet wird, indem entweder stickstoffhaltige Körper durch schmelzendes Kali zerstört werden, oder dass stickstoffhaltiger Sauerstoff, also Luft, mit überschüssigem Wasserstoff verbrennt, das so gebildete Ammoniak dann über ein Gemenge von glühenden Kohlen und geschmolzenem kohlensaurem Kali geleitet wird, wobei, wie Langlois und Kuhlmann, *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII. Heft 1*, durch Versuche in der neuesten Zeit gezeigt haben, durch die Einwirkung der Kohlen auf das Ammoniak Blausäure und Wasserstoff gebildet werden. Die Blausäure zerlegt dann wieder das geschmolzene kohlensaure Kali in Cyankalium, Wasser und Kohlensäure.

Vergleicht man die hier zur Bildung des Cyans angeführten Bedingungen mit denen, welche im Hohofen stattgefunden haben, so findet man zwar alle bei der ersten Bildungsweise beschriebenen den Elementen nach hier wieder, doch unter einigen anderen Verhältnissen.

Dort wurde nämlich der Stickstoff in fester Form, und zwar gleich in Verbindung mit dem Kohlenstoffe, dem Kalium dargeboten, während wir im Hohofen durchaus keine andere Quelle als in der durch das Gebläse in den Ofen geführten Luft für den Stickstoff finden.

Es bleibt also in diesem Falle kein anderer Weg für die Bildung des Cyans übrig, als dass der Stickstoff der Luft, begünstigt durch Druck und äusserst hohe Temperatur, sich direct mit dem Kohlenstoffe des gebildeten Kohlenkaliums vereinigt und so Cyan und Cyankalium gebildet habe, welche Entstehungsweise auch schon durch eine ältere Angabe von Desfosses, *Mag. f. Pharm. Bd. XXIV. S. 55*, wonach Cyan durch Ueberleiten von atmosphärischer Luft über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle gebildet werden soll, bestätigt wird.

Dieses höchst interessante Vorkommen des Cyans unter den mannigfachen Producten des Hohofens lässt hoffen, da zu der

im Vorhergehenden entwickelten einfachen Bildung des Cyans fast in jedem Gebläsefeuer alle Bedingungen vorhanden sind, die Bildung von Cyan bei den meisten Hüttenprocessen, besonders in den Schlacken, als Cyankalium und cyansaures Kali verfolgen zu können. Dr. C. Bromeis in Cassel.

Nachschrift.

Die Bildung von Cyankalium beim Hohofenprocesse ist bereits von Clark zu Aberdeen in den Hohöfen der Clyde-Eisenwerke nachgewiesen worden. Ein Gemenge von Cyankalium mit kohlensaurem Kali schwitzte dort in solchen Mengen durch die Risse des mit heisser Luft gespeissten Hohofens aus, dass es karrenweise gewonnen werden konnte und die Arbeiter es als Waschmittel benutzen wollten. S. das Nähere in d. Journ. XI. 124. D. Red.

XXXI.

Kältemischung aus Schnee und Weingeist.

Die bekannten Kältemischungen aus Schnee, Kochsalz, Chlorcalcium, Salmiak u. s. w. haben bei ihrer Anwendung häufig einige Unbequemlichkeiten, welche man bei der aus Schnee und Weingeist nicht findet. Dass Alkohol, wenn er auf Schnee gegossen wird, durch das sehr schnelle Schmelzen desselben und die Nichtgefrierbarkeit des Gemisches eine sehr niedrige Temperatur hervorbringt, ist, so viel mir bekannt, zuerst vom Apotheker Kind bemerkt worden, indessen findet man selten diese Erscheinung erwähnt und sie ist fast in Vergessenheit gerathen. Ich mache jedoch die Chemiker und Physiker auf dieselbe wieder aufmerksam, indem sie zuweilen ein sehr bequemes und wenig kostspieliges Mittel finden werden, sich schnell eine niedrige Temperatur zu verschaffen, welches sich namentlich eignet, Retorten, Kolben und Röhren abzukühlen, etwa um flüssige schweflige Säure oder flüssiges Chlor zu bereiten, welches letztere auf diese Weise am leichtesten dargestellt wird. Durch Destillation lässt sich der Weingeist wieder gewinnen, und zwar mit weniger Unbequemlichkeit als die genannten Salze durch Abdampfen ihrer Auflösungen.

Hr. Karsten aus Stralsund beschäftigte sich in meinem Laboratorium mit einigen Versuchen über diesen Gegenstand, um ungefähr die hierbei eintretende Temperaturerniedrigung aufzufinden. Es wurden 100 Gr. Weingeist 0 C. mit 50 Gr. Schnee, gleichfalls 0°C. warm, zusammengemischt und schnell umgerührt. Je stärker der Alkohol war, desto tiefer sank die Temperatur.

Alkohol v.		Richter gab e.	Temperaturerniedrigung v.	
Alkohol v.	20%	Richter gab e.	Temperaturerniedrigung v.	8°C.
—	— 30%	— —	— —	— 12°C.
—	— 40%	— —	— —	— 15°C.
—	— 50%	— —	— —	— 16,5°C.
—	— 60%	— —	— —	— 18°C.
—	— 70%	— —	— —	— 20°C.
—	— 99%	— —	— —	— 21°C.

Anfangs steigt die Kälteerzeugung ausserordentlich, während sie später nur weniger zunimmt, und auffallend gering ist die Differenz zwischen dem 70% und 99% starken Alkohol. Offenbar tritt bei dem letztern schon zu sehr die Erwärmung durch die chemische Verbindung des Alkohols mit dem Wasser ein und vermindert dadurch die Kälteerzeugung.

Wendet man gleiche Theile Alkohol und Schnee an, so ist die Temperaturerniedrigung etwas grösser, und zwar durchgehends ungefähr um einen Grad. R. F. Marchand.

XXXII.

Harnsäure im Rindsharn.

Von

ERNST BRUECKE.

(Müller's Archiv für Anat. 1842. S. 91.)

Mit Untersuchungen über Harnabsonderung beschäftigt, hatte ich Rindsharn in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade bis zur Sirupsconsistenz abgedampft, die heisse Flüssigkeit in ein anderes Gefäss gegossen und die Schale darauf mit kaltem Wasser gefüllt. Als ich dieselbe nach einigen Tagen reinigen wollte, fiel mir ein grauer Beleg an ihren Wänden auf. Mit Salpetersäure geprüft, bildete derselbe Murexid, das sich nicht nur durch seine eigenthümliche Farbe zu erkennen gab, sondern

sich auch in Kalilauge mit blauer Farbe löste. Da das Vorkommen der Harnsäure im Harne grasfressender Säugethiere bisher geläugnet worden war, so glaubte ich, es mit einem pathologischen Producte zu thun zu haben, aber die Untersuchung des Harns von noch zwei anderen gesunden Rindern gab dasselbe Resultat. Den Harn anderer grasfressender Säugethiere habe ich noch nicht auf Harnsäure untersucht.

XXXIII.
Ueber die chemische Classification der organischen Substanzen.

Von

CARL GERHARDT.

(*Revue scient. et industr. Oct. 1841. p. 104.*)

Folgendes ist ein Auszug aus einer Abhandlung, die Gerhardt der Pariser Academie den 4. Oct. mitgetheilt hat.

Ich habe mir vorgenommen, der Academie in einer Reihe von Abhandlungen die Versuche vorzulegen, die ich unternommen habe, um gewisse Reihen der organischen Chemie mit einander zu verbinden, und besonders auch, um ein allgemeines Gesetz aufzufinden, welches gestattet, die schon vorhandenen zerstreuten Materialien zu ordnen und auf dieselben eine Classification zu gründen.

Da diese Arbeit mich ohne Zweifel sehr lange beschäftigen wird und ich selbst das Ende derselben nicht voraussehen kann, so werde ich allmählig meine Resultate bekannt machen, sobald sie mir vollständig genug zu sein scheinen.

Die Reihe, auf welche ich zuerst meine Aufmerksamkeit gelenkt habe, ist die Salicylreihe, welche durch die Abhandlung von Piria so interessant geworden ist. Sie hat mir schon ziemlich merkwürdige Resultate gegeben, welche der Gegenstand meiner nächsten Abhandlung sein werden und auf die ich jetzt Datum zu nehmen wünsche.

Bekanntlich fand Laurent in dem Oele des Leuchtgases aus Steinkohle einen eigenthümlichen Körper, das *Phenylhydrat*, welches den ursprünglichen Typus der Pikrinsäure oder Kohlenstickstoffsäure bildet, denn seine Formel ist:

$$C_{12}H_{12}O_2.$$

Bekanntlich bildet sich auch diese letztere Säure durch die Ein-

wirkung der Salpetersäure auf das Salicin, auf das Salicylhydrür und auf die Salicylsäure.

Da nun aber die Salicylsäure ist:

$$C_{14}H_{12}O_6 \text{ oder } C_2O_4, C_{12}H_{12}O_2,$$

so musste ich das Phenylhydrat daraus ausziehen können.

Diess ist mir auch vollkommen gelungen. Man braucht nur diese Säure schnell zu destilliren, nachdem man sie mit ein wenig gepulvertem Glas oder, noch besser, mit Aetzkalk gemengt hat, und man wandelt sie völlig in Kohlensäure und in farbloses Phenylhydrat um.

Das auf diese Weise erhaltene Phenylhydrat krystallisirt bei einer niedrigen Temperatur, zeigt den Geruch von Kreosot und zeichnet sich durch seine ausserordentlich ätzende Beschaffenheit aus. Concentrirte Salpetersäure greift es lebhaft an und wandelt es in Pikrinsäure um.

Die Salicylsäure giebt diesen Körper mit vieler Leichtigkeit, und wenn sie unrein ist, so kann man sie nicht destilliren, ohne dass sie eine beträchtliche Menge davon giebt.

Eine andere Thatsache, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient, ist die, dass das Salicin sich direct unter dem Einflusse des geschmolzenen Kali's in Salicylsäure umwandelt, ohne dass man nöthig hat, zuerst Salicylhydrür zu erzeugen. Das flüssige Kali greift das Salicin nicht an, aber letzteres wird unter Entwickelung von Wasserstoff lebhaft angegriffen, wenn man es in schmelzendes Kali wirft. Alsdann erhält man bei Anwendung eines Kaliüberschusses völlig weisse und reine Salicylsäure, und bei Anwendung eines Salicinüberschusses Salicylhydrür, so wie ein saures Harz, welches den Uebergangskörper zwischen dem Salicylhydrür und der Salicylsäure bildet.

Diese Reaction wird wahrscheinlich über die Constitution des Salicins Aufklärung geben.

Da die Bildung des Phenylhydrattypus für die Salicylreihe gehörig dargethan ist, so bleibt mir nur noch übrig, die Bildung dieses Typus oder der von ihm abgeleiteten Körper in der Indigoreihe zu verfolgen, welche Substanz sich unter dem Einflusse der Salpetersäure gleichfalls in Pikrinsäure umwandelt. Auf diese Weise wird es mir gelingen, diese beiden Reihen mit einander zu verbinden. Uebrigens scheint Alles anzuzeigen, dass die Indigsäure nichts Anderes als Nitrosalicylsäure ist:

$$C_{14}H_{10}(N_2O_4)O_6,$$

und dass die Chlorindoptensäure von **Erdmann** wahrscheinlich mit der Chlorophenissäure von **Laurent** identisch ist.

In der Abhandlung, die ich bald der Beurtheilung der Academie unterwerfen werde, will ich besonders versuchen, durch Versuche die innige Verbindung zu beweisen, welche zwischen der Salicylreihe und der Indigoreihe besteht.

Dieser literarische Anzeiger wird den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, und dem Journal für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *R. F. Marchand*, beigeheftet. — Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite oder deren Platz, 1 Gr. no. B. Z.

ur nöthig gehalten, die sogenannte Theorie der Wasserstoffsäuren, der richtiger, die Theorie der electropositiven und electronegativen adicale ganz ausführlich zu erörtern, weil durch die Grundlage dieer Theorie, welchen Werth man auch sonst derselben beilegen mag, as Studium der chemischen Proportionslehre ungemein vereinfacht ad die Anwendung derselben bei chemischen Berechnungen erleichert wird.

Bei den Tabellen ist, um das Aufsuchen zu erleichtern, im Allgeeinen die alphabetische Ordnung eingeführt worden; in der Art jeoch, dass eine erste Tabelle nur die einfachen Stoffe mit ihren Atomewichten, das Atom des Sauerstoffs = 100, so wie das Aequivalent es Wasserstoffs = 1, enthält. In einer zweiten Tabelle finden sich e wichtigsten Salzbasen mit ihren Atomgewichten und denen ihrer ectropositiven Radicale; in einer dritten die Säuren mit ihren eleconegativen Radicalen. In einer vierten Tabelle endlich sind alle, eils für das Studium der Theorie, theils für die praktische Anwenmg wichtigen Verbindungen mit ihren Formeln und stöchiometrihen Werthen (den Sauerstoff = 100) zusammengestellt.

XXXIV.

Ueber das Verhalten des Camphers zu den Haloïden.

Von

C. CLAUS, Prof. in Kasan.

(Bullet. scientif. de St. Petersb. T. IX. No. 15—16.)

Da der Campher in Beziehung zu Chlor, Brom und Jod fast gar nicht untersucht ist, so habe ich, um diese Lücke einigermaassen auszufüllen, eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse ich hiermit veröffentliche.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung der Arbeit übergehe, erlaube ich mir noch einige Bemerkungen über das Verbrennungsverfahren der analysirten Verbindungen vorauszuschicken. Ich analysirte nach den Methoden von Liebig und Hess, erhielt jedoch mit dem Apparate des letztern Chemikers der auf diese Weise vollständigern Verbrennung wegen die genauesten Resultate. Da mir jedoch der kleine Vorrath von Glasröhren bald ausging, so unternahm ich meine Verbrennungen in einer Porcellanröhre, indem ich ganz so verfuhr, wie Hess angegeben hat, mit dem Unterschiede, dass ich an der Stelle seiner Lampe den Liebig'schen Ofen anwandte. Die zu verbrennende Substanz wurde entweder in einem Schiffchen oder in Glaskügelchen in die Mitte der Röhre gebracht; diese hatte vorn, in einer Entfernung von 3 Zoll von der zu verbrennenden Substanz, eine 12 Zoll lange, vorher gut ausgeglühte Kupferoxydschicht, im hintern Theile der Röhre, ebenfalls 3 Zoll von der Substanz entfernt, einen langen Pfropf von ausgeglühten oxydirten Kupferspänen. Durch die gewöhnlichen Blechschienen wurde der mittlere Theil der Röhre, welcher die Substanz enthielt, vor starker Erhitzung geschützt und hierauf das Kupferoxyd und der hintere Pfropf zum starken Glühen gebracht. Auf diese Weise befand sich die Substanz zwischen 2 Feuern und verbrannte sehr regelmässig bei einem langsamen Strome von Sauerstoffgas. Die Verbrennung erfolgte so vollständig, dass das gebildete Wasser rein und vollkommen geruchlos war. Bei weniger flüchtigen Substanzen muss man jedoch den Gang der Verbrennung dadurch unterstützen, dass man den Theil der Röhre, welcher die Substanz enthält, mit

einer glühenden Kohle vorsichtig erwärmt. Zur Controle dieser Verbrennungsweise analysirte ich einen schon genau untersuchten Körper, den Campher, und erhielt dabei sehr genügende Resultate.

0,264 Gr. Campher gaben 6,760 Gr. CO_2 und 0,250 H_2O.

Auf 100 Th. berechnet:

C = 79,59	Dumas hat erhalten:	C = 79,50
H = 10,52		H = 10,46.

Verhalten des Camphers zum Chlor.

Es wurden Flaschen mit trocknem Chlorgase angefüllt, in diese zerriebener Campher gethan und so dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Nach Verlauf von einigen Wochen wurde der Campher heraus genommen; er war etwas gelblich gefärbt, hatte ein wenig Chlor absorbirt, jedoch sonst keine wesentliche Veränderung erlitten. Wendet man sehr feuchtes Chlorgas an, so bildet sich Salzsäure, und ein Theil des Camphers verwandelt sich in flüssigen salzsauren Campher.

Man leitete trocknes Chlorgas durch schmelzenden Campher (+170° C.). Hierbei verflüchtigte sich der Campher ohne bemerkbare Zersetzung.

Einige Chloride zersetzen jedoch den Campher sehr leicht. Erhitzt man nämlich ein Gemenge von Sublimat ($Hg\,Cl_2$) und Campher in einer Glasröhre, so entwickelt sich Salzsäure, man nimmt einen terpentinähnlichen Geruch wahr und in der Röhre bleibt eine schwarzbraune Masse, welche nach dem Ausziehen mit Alkohol Calomel und eine kohlige Substanz hinterlässt. Noch kräftiger wirkt das Antimonsuperchlorid ($Sb_2\,Cl_{10}$) ein. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Campher zwar wenig davon afficirt, erwärmt man aber ein Gemenge beider Substanzen im Wasserbade, so beginnt mit dem Sieden des Wassers eine heftige Reaction unter starkem Aufschäumen und plötzlicher Entwickelung einer grossen Menge Salzsäuregas. Sonst bildet sich nichts Gasförmiges und Flüchtiges. Nach Beendigung der sehr rasch erfolgten Zersetzung ist der Campher in eine rothbraune dicke Masse verwandelt, gemengt mit Chlorantimon und Salzsäure. Sie wurde mit Wasser geschüttelt, wobei basisches Chlorantimon mit braungrauer Farbe niedergeschlagen und Salzsäure mit etwas Chlorantimon gelöst wurde. Die Lösung enthielt nichts Organisches, sondern

setzungsproduct des Camphers befand sich in dem Nieder-
Dieser wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol bis zur
Erschöpfung extrahirt. Die alkoholige Lösung liess nach
dampfen ein eigenthümliches weiches Harz zurück, das
hr angenehmen aromatischen, keinesweges campherar-
ruch und einen scharfen kratzenden Geschmack besass.
hitzen dieses Harzes entwickelt sich Salzsäure, es de-
anfangs farblose, dann gefärbte ölartige wohlriechende,
ig schmeckende Flüssigkeiten über und es bleibt zu-
e kohlige voluminöse glänzende Substanz zurück. Weiter
dieses Zersetzungsproduct des Camphers nicht untersucht.
ier erwähnte Niederschlag des basischen Chlorantimons
h grau gefärbt. Er wurde nun noch mit Aether ex-
nd eine dunkelbraune, in's Grünliche schillernde Tinctur
, welche nach dem Verdunsten einen andern harzarti-
warzbraunen Körper hinterliess.
rd in eine alkoholige Campherlösung Chlor geleitet, so
ehr rasche Zersetzung; diese beschränkt sich aber gröss-
auf den Alkohol, doch wird dabei auch der Campher,
leich sehr langsam, angegriffen. Es ist jedoch sehr
die Zersetzungsproducte des Alkohols von denen des
s zu trennen, daher ich denn auch diese Untersuchungs-
nstellte.

Chlorcampherarten.

h vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir end-
Campher so zu zersetzen, dass ohne Abscheidung von
off der Wasserstoff desselben stufenweise vom Chlor
vurde.
einer Unze Phosphorsuperchlorür (P_2Cl_6) wurden 3 Unzen
gelöst. Die Auflösung erfolgte ungemein leicht, und
ze stellte eine farblose, ziemlich dünne Flüssigkeit dar.
liese wurde 24 Stunden hindurch Chlor geleitet. Die
ung war anfangs unter Erwärmung und starker Ent-
ıg von Salzsäure sehr energisch, doch nach Verlauf
gen Stunden schon wurde sie bedeutend schwächer, so
n den Zersetzungsact durch das Erwärmen der Flüs-
unterstützen musste. Zuletzt war die Reaction sehr
und das meiste Chlor ging unabsorbirt durch. Hierauf

wurde die Operation beendigt und der Inhalt der Retorte herausgenommen. Er stellte eine durchsichtige, wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, von der Consistenz des canadischen Balsams. Um die Beimischung von Chlorphosphor zu zersetzen, wurde das Product anfangs mit Wasser, darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt. Durch diese Operation wurde die Verbindung des Chlors mit dem zersetzten Campher in eine weisse rahmähnliche dicke Masse verwandelt, welche ein Gemenge von Chlorcampher mit Wasser ist. Zur Entfernung des Wassers wurde die Substanz im Wasserbade flüssig gemacht und ein rascher Strom trockner Luft so lange hindurchgeleitet, bis sie durchsichtig wurde und keine Wasserdämpfe mehr bemerkbar waren. Diese Entwässerung erfordert sehr viel Zeit.

In diesem Zustande bildet der Chlorcampher eine fast farblose durchscheinende salbenartige ölige Substanz von angenehmem aromatischem Geruche. Der Geschmack ist campherartig bitter, hinterher scharf und kratzend. Er ist vollkommen neutral, unlöslich in Wasser, lässt sich jedoch mit einer geringen Menge desselben zu einer weissen rahmähnlichen Masse mischen. Alkohol und Aether lösen ihn leicht auf. Ein mit Chlorcampher getränkter Docht brennt, so lange man ihn in die Flamme der Weingeistlampe hält, verlischt aber beim Herausnehmen. Bei +100° C. nimmt er die Consistenz des Baumöles an; stärker erhitzt, zersetzt er sich unter Bildung von Salzsäure und verschieden gefärbter chlorhaltiger wohlriechender Oele. Anfangs geht ein farbloses Oel über, dann folgt ein schwach rosenroth gefärbtes, hierauf ein grünes und zuletzt ein schwarzbraunes. Endlich bleibt Kohle zurück. Der Chlorcampher verhält sich in dieser Beziehung auf ähnliche Weise wie das Chlortereben *). Charakteristisch ist das Verhalten des Chlorcamphers zum Antimonsuperchlorid. Mischt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit mit Chlorcampher, so wird dieser auf einige Augenblicke purpurroth, dann schön indigblau; mischt man hierauf etwas Wasser hinzu, so wird er grün.

Der eben beschriebene Chlorcampher ist keine einfache

---

*) Deville, über das Terpentinöl, dies. Journ. XXII. 81.

Verbindung, sondern, wie die Analyse nachgewiesen hat, ein Gemenge von 2 Chlorcampherarten mit verschiedenem Chlorgehalte, und zwar:

$$C_{20}H_{26}Cl_6O_2 + C_{20}H_{24}Cl_8O_2.$$

Ueberhaupt ist es sehr schwer, Verbindungen von einfacher Zusammensetzung zu erzielen, denn da das Chlor dem Campher nach und nach Wasserstoff entzieht und diesen substituirt, da er Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften bildet, welche sich nur durch ihre mehr oder weniger feste Consistenz unterscheiden, da ferner diese Verbindungen nicht ohne Zersetzung destillirbar sind, so hat man kein sicheres Mittel, sie zu trennen, noch irgend ein Kriterium, sie von einander zu unterscheiden. Es bleibt daher dem Zufalle überlassen, ob man bei ihrer Darstellung auf eine einfache Verbindung stösst oder nicht. Die analytischen Resultate dieses Chlorcamphers sind folgende:

No. I. 0,543 Gr. }
No. II. 0,555 - } Chlorcampher, in einer Glasröhre

mit Aetzkalk, welcher mit Kali gemischt worden war, verbrannt, dann mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gaben:

No. I. 1,028 Gr. }
No. II. 1,050 - } Chlorsilber.

Es enthält also die Substanz 46,68 p. C. Chlor.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C =	44,09	43,60
H =	4,33	4,21
O =	4,90	5,51
Cl =	46,68	46,68
	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

C_{20} =	44,52
H_{25} =	4,54
O_2 =	5,82
Cl_7 =	45,12
	100,00.

Also ein Gemenge aus 2 Verbindungen

$$= C_{20}H_{24}Cl_6O_2 + C_{20}H_{24}Cl_8O_2.$$

Doch ist 1,5 p.C. Chlor zu viel, was andeutet, d
Zersetzung schon über diese Formel hinausgegangen ist

Wurde diese Chlorverbindung in einer Glasröhre in
serbade erhitzt und dann noch längere Zeit mit Chlor
delt, so entwickelte sich noch Salzsäure. Die Zersetz
folgte jedoch sehr langsam und es bildete sich ein Ch
pher, der dem frühern ganz ähnlich war, doch meh
nämlich 51 p.C. desselben, enthielt, also 2½ p.C. mehr,
Formel $C_{20}H_{24}Cl_8O_2$ entspricht, welche 48,5 p.C. Chlor e

Die Wasserstoffentziehung des Camphers kann noc
ter getrieben werden, wenn man die durch Wärme flüs
machte Substanz sehr anhaltend mit Chlor behandelt.
hielt auf diese Weise einen Chlorcampher, der die Co
eines weissen Wachses hatte, farblos war, sonst aber i
Eigenschaften mit den früher angegebenen Chlorverbi
überein kam. Die Analyse desselben gab folgende Re

0,511 Gr. } dieses Chlorcamphers gaben 1,196 Gr. } Chlorsi
0,532 - } dieses Chlorcamphers gaben 1,246 - } Chlorsi

Also 57,74 p.C. Chlor.

0,630 Gr. gaben beim Verbrennen 0,792 Gr. C
0,176 Gr. Ḣ.

In 100 Theilen:

C	=	34,80
H	=	3,10
O	=	4,36
Cl	=	57,74
		100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht folgender Forme

C_{20}	=	33,90
H_{20}	=	2,77
O_2	=	4,43
Cl_{12}	=	58,90
		100,00.

Weiter habe ich die Zersetzung nicht bringen kön
die Substanz zuletzt so consistent wurde, dass das Chl
mehr durchgeleitet werden konnte.

Es ist demnach höchst wahrscheinlich, dass folgend
von Chlorcampherarten aufgestellt werden kann.

$C_{20}H_{30}Cl_2\ O_2$, 1fach Chlorcampher,
$C_{20}H_{28}Cl_4\ O_2$, 2 — —
$C_{20}H_{26}Cl_6\ O_2$, 3 — —
$C_{20}H_{24}Cl_8\ O_2$, 4 — —
$C_{20}H_{22}Cl_{10}\ O_2$, 5 — —
$C_{20}H_{20}Cl_{12}\ O_2$, 6 — — u. s. w.

Verhalten des Camphers zum Brom.

Das Brom wirkt auf den Campher wie das Chlor; es löst zwar eine beträchtliche Menge desselben auf, allein es erfolgt eine Zersetzung. Unterwirft man diese Auflösung einer Destillation, so entwickelt sich zwar etwas Bromwasserstoffsäure, doch geht der grösste Theil des Camphers in Auflösung des Broms unzersetzt über und kann durch Kalilösung ausgeschieden werden. Ich liess eine solche Lösung von Campher in Brom 3 Monate stehen und bemerkte nach Verlauf dieser Zeit braune Krystalle in der Flüssigkeit. Beim Herausnehmen zerflossen sie sogleich an der Luft zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, aus der das Brom mit Hinterlassung von wenig verändertem Campher verdunstete. Sie waren also eine Verbindung von Brom und Campher *).

Bromphosphor zersetzt den Campher noch leichter als Chlorphosphor. Wenn man Campher in Brom auflöst und sehr vorsichtig Phosphor in sehr kleinen Antheilen hinzuthut, so entsteht eine heftige Reaction, es bildet sich unter starker Erhitzung viel Bromwasserstoffsäure und man erhält eine braune Flüssigkeit, aus der Wasser einen öligen Bromcampher aus-

*) Laurent (s. dies. Journ. Bd. XX. Heft 8. S. 498. 1840) hat ähnliche Resultate erhalten; er ist jedoch noch weiter gegangen und hat dem Bromcampher die Formel $C_{28}H_{32}O_2 + Br_4$ gegeben, so wie auch dem Zersetzungsproducte desselben $C_{20}H_{30}O_2 + Br_2$. Allein ich habe wenig Zutrauen zu diesen Formeln, weil der Bromcampher eine so leicht zersetzbare Substanz ist, dass es schwer sein würde, eine bestimmte Menge genau zu wägen, geschweige denn zu analysiren. Auch die andere Formel scheint mir aus theoretischer Voraussetzung entstanden zu sein; denn da sich nur eine sehr geringe Menge Campher zersetzt und dieses Zersetzungsproduct in Verbindung mit unzersetztem Campher übergeht, so ist es fast unmöglich, das reine Product zu isoliren.

scheidet, der in seinen Eigenschaften dem Chlorcampher ähnlich ist. Ich glaube jedoch, dass der Versuch noch bessere Resultate geben wird, wenn man zu schon gebildetem Bromphosphor Campher und Brom hinzuthut, denn auf die früher angegebene Weise ist die Reaction zu heftig.

Verhalten des Camphers zum Jod.

Das Jod wirkt anders auf den Campher als Chlor und Brom, und da sich bei dieser Einwirkung sehr bemerkenswerthe Erscheinungen darbieten, so habe ich meine grösste Aufmerksamkeit auf die Reaction dieses Haloïds gerichtet.

Gleiche Theile beider Körper wurden zusammengerieben und ein Gemenge erhalten, das eine braune Farbe und eine dickflüssige Consistenz hatte. Es ist eine Verbindung von Jod mit unzersetztem Campher, welche bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft schneller verdunstet als jeder Bestandtheil einzeln für sich. Sie ist nicht löslich in Wasser, löst sich jedoch leicht in Weingeist und Aether mit hyacinthrother Farbe. Wässrige Lösungen der Alkalien scheiden daraus den Campher unverändert ab.

Ein Gemenge aus 6 Unzen von jedem Körper wurde in einer Retorte mehrere Tage der wechselseitigen Durchdringung überlassen und darauf aus dem Sandbade destillirt. Nach sehr schwacher Erwärmung wurde die Masse flüchtig und gerieth bei 120° C. in starkes Sieden, wobei sich viel Jodwasserstoffsäure in einem regelmässigen Strome entwickelte und unter allmähligem Steigen des Siedepunctes bis auf +200° C. ein leichtflüssiges braunes Destillat überging. Die Destillation wurde beendigt, als die Retorte sich von den Dämpfen des braunen Destillates vollkommen entleert hatte und man eine schwarze siedende Flüssigkeit in der Retorte deutlich wahrnehmen konnte. Durch diese Destillation war der Campher grösstentheils zersetzt worden, und zwar zur Hälfte in ein flüssiges Destillat und in einen schwarzen Retortenrückstand.

Das Destillat ist eine leichtflüssige ölartige braune Flüssigkeit, welche Dämpfe von Jodwasserstoffsäure ausstösst, einen widerlich sauren zusammenziehenden terpentinähnlichen Geschmack und einen eigenthümlichen, etwas terpentinartigen Geruch besitzt. In der Ruhe sondert sie sich in 2 Schichten ab;

die obere leichte Schicht, welche den beträchtlichsten Theil ausmacht, besteht aus Jod und dem flüchtigen Producte der Zersetzung des Camphers und ist nach dieser Absonderung vollkommen neutral und nicht mehr rauchend; die untere, sehr geringe Schicht ist höchst concentrirte flüssige Jodwasserstoffsäure, welche stark dampft, von überschüssigem Jod braun gefärbt ist und eine geringe Menge unzersetzten Campher aufgelöst enthält. Durch Schütteln mit etwas Quecksilber kann der Ueberschuss des Jods entfernt und die Säure entfärbt werden.

Das Hauptproduct der Zersetzung des Camphers ist jedoch das eben erwähnte braune jodhaltige Oel, dessen Zusammensetzung ziemlich complicirt ist, das jedoch der grössten Menge nach aus einem eigenthümlichen sauerstofffreien Oele, das ich *Camphin* nennen werde, besteht. Dieses Camphin ist nur schwach an Jod gebunden, da der grösste Theil des letztern durch Schütteln des rohen Destillationsproductes mit Quecksilber entzogen werden kann. Durch diese Operation wird das braune Oel farblos und enthält nun sehr geringe Antheile von Jod. Schüttelt man sowohl das unreine braune, als auch das durch Quecksilber entfärbte Oel mit Thierkohle, so zeigen die Flüssigkeiten, nachdem sie sich über dem Kohlenpulver geklärt haben, bei reflectirtem Lichte einen schönen blauen Schiller, der abhängig ist von einer geringen Beimischung des Colophens *), das sich gleichfalls bei der Zersetzung des Camphers als Nebenproduct bildet. Wird das rohe Destillationsproduct mit einer concentrirten Kalilösung behandelt, so verbindet sich fast alles Jod mit dem Kali, und unreines Camphin scheidet sich mit gelblicher Farbe ab. Die Kalilösung enthält ausser dem Jod noch ein eigenthümliches elektro-negatives Oel gelöst, das durch Säuren abgeschieden werden kann. Dieses Oel wird neben dem Colophen in sehr geringer Menge gebildet und ist dem Kreosot so ähnlich, dass ich es *Camphokreosot* nennen werde.

Colophen und Camphokreosot bleiben zurück, wenn das rohe jodhaltige Camphin bei +180° C. nochmals der Destilla-

---

*) Deville, üb. das Colophen, Zersetzungsproduct des Terpentinöles, a. a. O.

tion unterworfen wird; steigert man hierauf die Hitze, so geht ein braungrünes dickes Oel über, das ein Gemenge von unreinem Colophen und Camphokreosot ist, das sich durch einen starken Kreosotgeruch auszeichnet. Behandelt man dieses Oel mit starker Kalilauge, so verschwindet sogleich der Kreosotgeruch, das Camphokreosot löst sich auf, und ungelöst bleibt ein mildes, angenehm nach Veilchen riechendes Oel, das bei durchfallendem Lichte grünbraun, bei auffallendem aber indigblau erscheint. — Es ist das unreine Colophen. Da ich von beiden Körpern nur sehr kleine Quantitäten erhielt, so konnte ich sie nicht gehörig zur Analyse reinigen; ich theile daher vorläufig die wenigen Merkmale, welche ich an ihnen wahrnehmen konnte, in Kurzem mit.

Colophen. Das rohe Product wurde anfangs über Aetzkalk und zuletzt über Kalium rectificirt (hierbei zerlegte sich ein bedeutender Theil). In diesem Zustande stellt es ein dickes Oel von gelblicher Farbe dar, das einen schönen violetten Schiller hat. Löst man 2 Tropfen dieses Oeles in 2 Quentchen Alkohol und giesst diese Flüssigkeit in ein Gläschen, auf dessen Boden sich etwas Thierkohle befindet, so erscheint sie beim reflectirten Lichte schön dunkelblau. Colophen hat einen sehr milden Geschmack und einen sehr angenehmen Veilchengeruch. Es ist unlöslich in Wasser und schwachem Weingeist, löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Petroleum und Camphin. Angezündet brennt es mit hellleuchtender, stark russender Flamme. Es erfordert zur Destillation eine bedeutende Hitze, daher denn der Siedepunct sehr hoch ist. Ob dieses Colophen mit dem Deville'schen identisch ist, werden spätere Untersuchungen entscheiden.

Camphokreosot wurde durch Destillation über Aetzkalk gereinigt. Es war gelblich gefärbt, dickflüssig, ölartig, hatte einen dem Kreosot ganz ähnlichen Geschmack, anfangs süsslich, dann beissend, einen kratzenden Reiz auf der Zunge erregend. Der Geruch ist dem Kreosot, wenn auch nicht ganz gleich, doch sehr ähnlich. Gegen Kali verhält es sich vollkommen wie Kreosot und macht auch das Eiweiss gerinnen. Der Hauptunterschied liegt im spec. Gewicht — es ist nämlich leichter als Wasser.

Es besteht demnach das flüchtige Destillationsproduct des

durch Jod zersetzten Camphers aus Camphin, Colophen, Camphokreosot, Jod, Jodwasserstoffsäure und etwas unzersetztem Campher. Es wurde, nachdem es von Jodwasserstoffsäure und von freiem Jod durch Quecksilber befreit worden, analysirt.

No. I. 0,660 Gr.
No. II. 0,563 - } der Flüssigkeit gaben, mit Aetzkalk auf die gewöhnliche Weise verbrannt und mit salpetersaurem Silber gefällt:

No. I. 0,042 Gr.
No. II. 0,036 - } Jodsilber.

Also enthält sie nur 3,42 p.C. Jod.

No. I. 0,212 Gr.
No. II. 0,256 - } gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd:

No. I. 0,637 Gr. CO_2 und 232 Wasser.
No. II. 0,797 — — — 284 —

Es besteht demnach die Flüssigkeit in 100 Th. aus:

	I.		II.
C =	83,08	C =	82,85
H =	12,15	H =	11,86
O =	—	O =	—
J =	3,42	J =	3,42.

Man sieht aus dieser Analyse, dass das unreine Camphin einen Kohlenwasserstoff enthält, der reicher an Wasserstoff ist als der Kohlenwasserstoff des Camphers, ein Umstand, der im Widerspruche mit der Wirkungsweise der Haloïde steht und der darthut, dass das Jod in seiner Reaction auf Campher vom Chlor und Brom abweicht.

Die andere Hälfte des zersetzten Camphers bildet der Rückstand in der Retorte, welcher zurückbleibt, nachdem alles Camphin übergegangen ist. Er ist ein zusammengesetzter harzähnlicher schwarzer Körper, zu dessen Bezeichnung ich den Namen *Camphoresin* vorschlage. Es besteht aus Kohle, einem eigenthümlichen Harze mit geringen Antheilen von Camphin, Colophen, Camphokreosot und Jod. Dieses Harz ist von Ansehen dem Asphalt ähnlich, glasglänzend, sehr spröde, von muschligem Bruche, lässt sich sehr leicht zu einem schwarzen Pulver zerreiben, das dem Pulver der Holzkohle sehr ähnlich ist. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Weingeist, löst sich aber mit Hinterlassung von Kohle in

Alkohol, Aether, Petroleum, Terpentinöl und Camphin. Die Auflösungen sind braun gefärbt und schillern grünlich. Schüttelt man die Lösung in Petroleum mit Thierkohle, so wird der Schiller blau; die Lösungen der anderen Flüssigkeiten aber gaben bei ähnlicher Behandlungsweise einen schönen hellgrünen Schiller. Das Camphoresin schmilzt sehr leicht, geräth in schwaches Sieden, stösst dabei weisse, nach Kreosot riechende Dämpfe aus, entzündet sich, brennt mit hellleuchtender Flamme und hinterlässt eine voluminöse glänzende Kohle, welche beim Glühen die Flamme der Weingeistlampe intensiv grün färbt (Gegenwart des Jods andeutend). Bei der trocknen Destillation giebt es anfangs etwas Camphin, Camphokreosot und Colophen, dann folgt Oelgas und ein grünes weiches Harz; zuletzt bleibt Kohle zurück.

Das Camphoresin wurde analysirt:

No. I. 0,400 Gr.	gaben:	0,017 Gr.	Chlorsilber.	
No. II. 0,357 -		0,014 -		
No. I. 0,302 Gr.	gaben:	0,971 Gr. CO_2,	0,230 Gr. H_2O.	
No. II. 0,300 -		0,964 - —	0,225 - —	

100 Th. enthalten daher:

		I.	II.
C	=	88,90	88,85
H	=	8,46	8,33
O	=	0,64	0,82
J	=	2,00	2,00
		100,00	100,00.

Stellt man die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so ergiebt sich, dass der Campher bei der Zersetzung durch Jod auf folgende Weise verändert wird: Ein Theil seines Sauerstoffes sättigt sich mit dem äquivalenten Theile seines Wasserstoffes, Wasser bildend, das in der flüssigen Jodwasserstoffsäure gefunden wurde. Es bildet sich ein Kohlenwasserstoff, der reicher an Wasserstoff ist als das Radical des Camphers und der in Verbindung mit Jod als jodhaltiges Camphin überdestillirt; dabei scheidet sich Kohle aus, welche in Verbindung mit einem andern Kohlenwasserstoffe, der reicher an Kohlenstoff ist als das Radical des Camphers, das Camphoresin bildet. Dieses Camphoresin entstand aus dem Campher durch Wasserstoffentziehung mittelst Jods, welches letztere Jodwasserstoffsäure bil-

dete. Der andere Theil des Sauerstoffes bildet höchst wahrscheinlich das Camphokreosot. Das Colophen ist eine polymere Form des Radicals des Camphers.

Stellt man sich die Zusammensetzung der beiden Hauptproducte des Camphins und des Camphoresins unter Formeln vor, welche aus der chemischen Constitution des Camphers herzuleiten sind, so kann man sich den Zersetzungsact durch ein Schema versinnlichen. Das Camphin besteht nach meiner Analyse in 100 Th. aus 87,30 Carbon und 12,70 Hydrogen, entsprechend der Formel C_9H_{16} oder $C_{18}H_{32}$. Es ist gleich dem Radical des Camphers, gleich dem Colophen und dem Terpentinöl, minus 2 At. Carbon. Das Camphoresin kann, wenn man den geringen Gehalt an Jod und Sauerstoff vernachlässigt, gleichfalls als ein Kohlenwasserstoff betrachtet werden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{24}$ sehr nahe kommt. Da nun das Camphoresin abgeschiedene Kohle enthält, so kann man $C_2 + C_{20}H_{24}$ setzen. Dieses vorausgesetzt, hat man folgende Zusammenstellung:

Aus 2 At. Campher $= C_{40}H_{64}O_4$ und 2 At. Jod

werden gebildet:	$C_{18}H_{32}$ —	1 At. Camphin
	$C_2 + C_{20}H_{24}$ —	1 — Camphoresin,
	$H_6\ O_3$	3 — Wasser,
	$H_2\ J_2$	1 Aeq. Jodwasserstoffsäure.

Das eine Atom Sauerstoff wird wahrscheinlich zur Bildung des Camphokreosots verwandt.

Diese Vorstellungsweise harmonirt mit den Ergebnissen der Untersuchung, und die Bildung des Camphins lässt sich nicht anders als durch Abscheidung von Kohlenstoff erklären, wenn man der Ansicht huldigt, dass der Campher aus dem Radical $C_{20}H_{32}$ oder $C_{10}H_{16}$ bestehe. Es ist aber auch möglich, dass im Campher das Camphin schon präexistirt und dass er aus Camphin $C_{18}H_{32}$ und einem oxydirten Kohlenwasserstoffe $= C_{22}H_{32}O_4$ oder $C_9H_{16} + C_{11}H_{16}O_2$ bestehe. Auch bei dieser Vorstellungsweise lässt sich die Zersetzung, jedoch weniger den Versuchen adäquat, erklären.

Camphin.

Um diese Substanz aus dem rohen Destillate zu isoliren, verfährt man auf folgende Weise: Man unterwirft es abermals

einer Destillation, um eine mögliche Beimengung unzersetzten Camphers zu beseitigen. Das Destillat wird nun mit einer starken Kalilauge behandelt, das sich abscheidende Oel (unreines Camphin) gesammelt und ein paar Mal über Aetzkalk, der zuvor mit Kali gemischt worden, rectificirt. Man erhält hierbei ein vollkommen farbloses Oel, das jedoch noch Spuren von Jod enthält. Man lässt es nun einige Tage über Kalium stehen und destillirt es davon ab. Sollte es jetzt noch nicht vollkommen rein sein, so wiederholt man noch einmal die Destillation über Kalium. Die Reinheit der Substanz erkennt man an dem Verhalten derselben zum Kalium; erhitzt man nämlich das Camphin über einem Stückchen dieses Metalles in einer Glasröhre, und verändert sich weder das Camphin noch das Kalium, sondern bleibt dieses metallisch glänzend, so ist jenes rein. Bei dem geringsten Gehalte an Jod wird die Oberfläche des Kaliums blau angelaufen und es scheiden sich gelbliche Flocken aus dem Camphin aus. Auch Chlor ist ein sehr empfindliches Reagens auf Jod; leitet man nämlich dieses Gas in jodhaltiges Camphin, so färbt sich dieses sogleich schön rosenroth, wenn nur eine Spur Jod vorhanden war; bei bedeutenderem Gehalte an Jod wird das Camphin dunkelbraun.

Das reine Camphin ist ein farbloses leichtflüssiges Oel von angenehmem, dem *Oleum macis* ähnlichem Geruche, der jedoch etwas terpentinartig ist. Sein spec. Gew. ist bei +25°C. 0,827, sein Siedepunct schwankt zwischen 167—170° C. bei 28″. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Petroleum, unlöslich in Wasser, schwachem Weingeist, Kalilösung und verdünnten Säuren. Angezündet brennt es mit hellleuchtender, stark russender Flamme. Es destillirt sehr rasch und ohne die geringste Zersetzung.

Von *Schwefelsäure* wird es nur sehr wenig angegriffen. Mischt man es durch Schütteln mit Schwefelsäurehydrat, so scheidet es sich bald wieder, ohne Veränderung erlitten zu haben, aus; nur ist die Säure etwas gelblich gefärbt. Rauchende Schwefelsäure wird etwas stärker vom Camphin gebräunt als das Hydrat. Beim Erhitzen des Camphins mit Schwefelsäure wird ein Theil desselben zersetzt, die Säure wird stark gefärbt, verdickt und entwickelt schweflige Säure; jedoch destillirt ein Theil des Camphins unzersetzt über.

Salpetersäure im verdünnten Zustande wirkt sehr schwach uf Camphin ein, von rauchender Salpetersäure wird es aber chon bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Aufschäumen ınd Entwickelung von Stickstoffoxyd und salpetriger Säure oxyirt und dunkelroth gefärbt. Nach einiger Zeit verschwindet ie Färbung und man erhält nach dem Waschen mit Wasser in gelbes azothaltiges, nach Zimmt riechendes Oel. Lässt man ängere Zeit hindurch rauchende Salpetersäure auf Camphin einvirken, so verwandelt es sich in ein rothes dickes Oel, das ich in Aetzkali löst und diesem einen süssen Geschmack ertheilt.

Concentrirte und *verdünnte Salzsäure* wirken nicht benerkbar auf das Camphin ein und Chlorwasserstoffgas wird nur wenig davon absorbirt. 0,327 Gr. Camphin, über Quecksilber lem Einflusse des Salzsäuregases unterworfen, absorbirten innerhalb 4 Wochen nur 7,5 Cb. Centimeter jenes Gases.

Chlor äussert auf Camphin eine starke Wirkung, wobei die Erscheinungen der Substitution wahrgenommen werden. Leitet man nämlich trocknes Chlor in Camphin, so wird unter starker Erhitzung und Bildung von Salzsäure Chlor absorbirt. Das Camphin bildet unter Wasserstoffverlust Chlorverbindungen, welche viele Aehnlichkeit mit den Chlorcampherarten haben und nach Maassgabe des absorbirten Chlors immer dickflüssiger werden, bis sie zuletzt so consistent geworden sind, dass das Chlor nicht mehr einzuwirken vermag. Daher ist es auch hier schwer, Verbindungen von einfacher Zusammensetzung zu erhalten *).

Brom wirkt so wie Chlor, nur heftiger auf das Camphin ein. Giesst man Brom in kleinen Antheilen zum Camphin, so entsteht starkes Aufschäumen von Entwickelung der gebildeten Bromwasserstoffsäure, und die anfangs braun gefärbte Flüssigkeit wird nach einiger Zeit farblos. Das Camphin ist in Bromcamphin umgewandelt, das den Chlorcamphinen ganz ähnlich ist.

Jod löst sich leicht in Camphin auf. Geringe Mengen färben die Flüssigkeit schön rosenroth, grössere Antheile purpurviolett und dunkelbraun. Es scheint jedoch auf directem Wege kein Jodcamphin gebildet werden zu können, da das Jod diese Substanz verharzt, indem sie Jodwasserstoffsäure bildet.

---

*) Antimonsuperchlorid verharzt das Camphin.

Die Analyse des Camphins hat folgende Resultate gegeben:

I.	0,273 Gr.	gaben	0,862	CO_2	und	0,315 Gr.	Wasser.
II.	0,255	— —	0,805	—	—	0,292	— —
III.	0,372	— —	1,171	—	—	0,425	— —
IV.	0,296	— —	0,934	—	—	0,338	— —
V.	0,293	— —	0,926	—	—	0,339	— —

In 100 Theilen berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	87,30	87,29	87,05	87,24	87,38
H =	12,82	12,72	12,69	12,69	12,85.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel C_9H_{16} oder $C_{18}H_{32}$. Auch die Formel $C_{10}H_{18}$ oder $C_{20}H_{36}$ kommt den Ergebnissen der Analyse nahe, dann wäre das Camphin dem *Menthen* Walter's *) isomer.

Allein ich ziehe die erste Formel vor, weil für die zweite der Kohlenstoffgehalt nach der Analyse um ein Geringes zu hoch ausfällt. Da nun bei den Analysen die Kohlenstoffbestimmung gewöhnlich geringer ausfällt als der eigentliche Gehalt, so hat die erste Formel mehr Wahrscheinlichkeit für sich, daher passt auch die Formel $C_{18}H_{32}$ besser für das Menthen als die von Walter gewählte, denn er hat 87,5 C erhalten, was offenbar zu viel für die Formel $C_{20}H_{36}$ ist.

Es hat ferner Delalande einen Kohlenwasserstoff aus dem Campher erhalten, den er *Campholen* nennt, welcher mit meinem Camphin eine ganz gleiche Zusammensetzung hat und dessen Formel der Verf. auch $C_{18}H_{32}$ schreibt. Dieses Campholen siedet aber bei +135° C., während das Camphin erst bei +176° C. in's Kochen geräth. Auch das *Menthen* verhält sich in vielen Beziehungen dem Camphin analog, so dass diese 3 Stoffe, welche in ihrer elementaren Zusammensetzung ganz gleich sind, wohl verdienten, von einem Chemiker gleichzeitig verglichen zu werden. Ich bemerke hier beiläufig, dass ich bereits vor 2 Jahren das Camphin untersucht habe.

Chlorcamphinarten.

Das Chlor entzieht dem Camphin, wie schon früher bemerkt worden, Wasserstoff und substituirt diesen, ohne seine

---

*) Dies. Journ. XVII. 475.

ıtrale Beschaffenheit aufzuheben. Die Chlorcamphine sind
rchsichtige farblose ölartige Körper von angenehm aromati-
ıem, etwas terpentinartigem Geruche und kratzendem Ge-
ımacke. Je grösser ihr Gehalt an Chlor ist, desto consis-
ıter sind sie. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung destil-
ən, sondern verhalten sich dabei wie die Chlorcampher und
s Chlortereben.

In 10 Gr. Camphin wurde Chlor geleitet, das aus 4 Un-
n Kochsalz entwickelt wurde. Nach Beendigung der Ope-
ion wurde ein Strom trockner Luft durch die Verbindung
lassen, bis alles adhärirende Chlor und alle Salzsäure entfernt
ır. Das Product, von dem ungefähr 18 Gr. erhalten wurden,
ır farblos, durchsichtig, von der Consistenz des Olivenöles,
tte bei 21° C. 1,19 spec. Gew., einen aromatischen, etwas
pentinähnlichen Geruch. Wird das Chlorcamphin in mit Kali
sättigtem Alkohol gelöst, so scheidet sich Chlorkalium aus,
d beim nachmäligen Vermischen der Lösung mit Wasser schei-
t sich ein gelbes, sehr angenehm riechendes Oel ab, das we-
ger Chlor enthält als das Chlorcamphin.

Die Analyse dieses Chlorcamphins gab folgende Resultate:

0,465 } Chlorcamphin gaben: 0,880 } Gr. Chlorsilber.
0,559 }   1,058 }

Also 46,7 p.C. Chlor.

0,327 } Gr. gaben: { 0,358 CO_2 0,164 Wasser.
0,440 }   { 0,701 — 0,208 —

In 100 Theilen:

	I.		II.
C	= 47,2	C	= 47,3
H	= 5,57	H	= 5,63
Cl	= 46,7	Cl	= 46,7
	99,47		99,63.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{18}H_{26}Cl_6.$$

Wahrscheinlich ist jedoch, nach dem Verhalten zum Kali
ı urtheilen, die Formel folgende:

$$C_{18}H_{24}Cl_4 + H_2Cl_2.$$

Die berechnete Formel giebt in 100 Theilen:

$$C = 48,00$$
$$H = 5,65$$
$$Cl = 46,35$$
$$\overline{100,00.}$$

Diess Chlorcamphin wurde in einem mit trocknem Chlorgase angefüllten Glase so lange der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, bis kein Chlorgas mehr absorbirt würde. Das Product war eine farblose neutrale klebrige Substanz von der Consistenz des venetianischen Terpentins, dem sie auch an Geruch ähnelt. Es gab bei der Analyse 32,87 p.C. Carbon, 2,92 p.C. H und 64 p.C. Chlor. Also:

$$C_{18} = 33,10$$
$$H_{20} = 3,00$$
$$Cl_{12} = 63,90$$
$$\overline{100,00.}$$

Es ist auch sehr wahrscheinlich, dass eine ähnliche Reihe Chlorcamphinarten dargestellt werden kann, als bei den Chlorcampherarten angegeben worden.

1fach	Chlorcamphin	$C_{18}H_{30}Cl_2$
2 —	—	$C_{18}H_{28}Cl_4$
3 —	—	$C_{18}H_{26}Cl_6$
4 —	—	$C_{18}H_{24}Cl_8$
5 —	—	$C_{18}H_{22}Cl_{10}$
6 —	—	$C_{18}H_{20}Cl_{12}$ u. s. f.

Die höchst wichtige Arbeit Dumas's über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffes wurde mir erst bekannt, als meine Untersuchung über den Campher bereits beendigt war; ich habe daher die Dumas'sche Analysirmethode nicht benuzzen können und bei meinen Analysen einen geringen Verlust an Kohlenstoff erhalten, der aber kaum ¼ p.C. betragen kann, da die einzige Fehlerquelle in dem Verluste des Kaliapparates an Wasser und etwas unabsorbirter Kohlensäure liegt. Dieser Verlust ist aber sehr gering und beträgt, wie ich mich selbst überzeugt habe, auf 1 Gr. Kohlensäure kaum 4 Mgr. Dessenungeachtet würde ich, wenn ich nach dem Atomgewichte Dumas's die Formel für das Camphin berechne, einen Verlust von einem ganzen p.C. Kohlenstoff bei meiner Analyse erhalten haben, was mir jedoch nicht wahrscheinlich ist, da die Verbrennung ganz auf die Dumas'sche Weise ausgeführt war. Bei

einer nächsten Arbeit, wo ich die Camphinverbindungen wieder aufnehmen werde, will ich die Bestimmung Dumas's für den Kohlenstoff meinen Berechnungen zum Grunde legen und zugleich nach der Angabe dieses Chemikers die Absorptionsapparate einrichten. Dabei habe ich jedoch an meinem Apparate wenig zu ändern, blos dem Liebig'schen Kaligefässe einige mit feuchten Kalistücken angefüllte Röhren anzufügen und an die Stelle der Chlorcalciumröhre den Dumas'schen Wasserabsorptions-Apparat zu nehmen. Die Anwendung des mit Schwefelsäure befeuchteten Bimssteinpulvers für diesen Zweck scheint mir sehr praktisch zu sein, denn hierbei beseitigt man die Zweifel über die richtige Bestimmung des Wasserstoffes und hat keine Fehler, abhängig von dem basischen Zustande des Chlorcalciums, zu befürchten. Auch ist die Dumas'sche Absorptionsröhre ein gutes Mittel zur Beurtheilung des Gelingens der Analyse, denn bei vollständig erfolgter Verbrennung bleibt das Bimssteinpulver unverändert, doch bei der geringsten Spur unverbrannter Producte färbt sich der vordere Theil der Röhre roth.

XXXV.

Neue Beobachtungen über volta'sche Zerlegung des Alkohols.

Von

A. CONNELL.

(*Phil. Mag. Vol. XVIII. p. 47.* Vgl. dies. Journ. V. 167.)

Im Laufe derjenigen Experimente, durch welche ich vor einigen Jahren darzuthun versuchte, dass bei kräftiger volta'scher Einwirkung das Wasser, welches im absoluten Alkohol den Elementen nach vorhanden ist, in seine Elemente dergestalt zerlegt werde, dass sich der Wasserstoff am negativen Pole entwickele, während der Sauerstoff an den positiven geht, woselbst er in der Regel zu einer secundären Einwirkung verwandt wird, obgleich er unter besonderen Umständen bisweilen auch frei auftritt; im Laufe dieser Untersuchungen zeigte ich, dass die galvanische Einwirkung bedeutend kräftiger auftrat, wenn man kleine Mengen Kali in dem Alkohol auflöste, ja dass

schon $1/_{10000}$ entschiedenen Einfluss äussere, und schrieb diese Wirkung einer erhöhten Leitungsfähigkeit des Liquidums und der prädisponirenden Verwandtschaft des Kali's zu den Erzeugnissen der secundären Thätigkeit des Sauerstoffes zu.

Ungeachtet der so sehr unbedeutenden Menge dieses aufgelösten Alkali's, welche ein solches Resultat hervorrufen konnte, ungeachtet des Umstandes, dass die Zersetzung auch ohne dessen Anwesenheit und auch dann vor sich ging, wenn man wasserfreie Salze hineinthat, ungeachtet ferner die Menge des aufgefangenen Wasserstoffes bei weitem diejenige überstieg, welche im Wasser des Kalihydrats enthalten war, so wurde doch von mehr als einer Seite eingewandt, dass die erhöhte Thätigkeit dem Wasser des Kalihydrats zuzuschreiben sei.

Später fiel es mir ein, dass jedem Streite dadurch könne vorgebeugt werden, dass man kleine Stücken von Kalium statt des Kali's anwende. Man weiss, dass, wenn Kalium in Alkohol gethan wird, es sich unter Wasserstoffentwickelung oxydirt und dass man nach beendigter Auflösung eine feste Verbindung von wasserfreiem Kali mit Aether erhält. Wenn also eine kleine Menge Kalium in Alkohol aufgelöst wird, so wird eine entsprechende Menge von wasserfreiem Kali in Auflösung bleiben, und so können wir also die Menge des aufgelösten Körpers vergrössern, ohne dass wir zu fürchten brauchten, dass Wasser hinzukomme.

Demgemäss fand sich nun, dass Kalium zur Erhöhung der volta'schen Thätigkeit dieselbe Kraft zeigte wie Kali. Die Gasmengen, welche bei solchen Versuchen aufgefangen werden, sind natürlich klein, weil eine beträchtliche elektrische Kraft erfordert wird, während doch die Flüssigkeit, wenn man diese Kraft bis über einen bestimmten Punct erhebt, durch die heftige Einwirkung in's Sieden geräth, so dass die Pole bald bloss liegen.

Ungefähr 1 Drachme Alkohol (spec. Gew. 0,7918 bei 66° F.), in welchem so viel Kalium aufgelöst war, als $1/_{266}$ wasserfreien Kali's entspricht, lieferte unter der Einwirkung von 72 Paaren 4zölliger Platten 0,8 Cb. Zoll Wasserstoff am negativen Pole in 65 Minuten; war aber das aufgelöste wasserfreie Kali $1/_{133}$, so erhielt man in gleicher Zeit 0,99 Cb. Zoll.

Bei diesen Versuchen wurde nicht die grösste Kraft der

Batterie in Anwendung gebracht, was dann geschieht, wenn man die Platinbleche einander parallel stellt. Ihre Enden wurden blos einander im Alkohol genähert. Nach einstündiger Wirkung hörte die Gasentwickelung merklich auf, so dass nach $2\frac{1}{2}$ Stunden die aufgefangene Quantität ungefähr $1\frac{1}{4}$ Cb. Z. betrug.

Aber durch eine Erneuerung der Batterie und Zuthat von etwas Kalium in denselben Alkohol kann man die Wirkung wieder hervorrufen. So erhielt ich bei einem Versuche, wo die Menge des aufgelösten Kaliums einem Aequivalent von $\frac{1}{266}$ Kali entsprach, 1,15 Cb. Zoll Wasserstoff, und die Entwickelung hatte bereits sehr nachgelassen, als durch abermaliges Hinzuthun von Kalium in denselben Alkohol und durch Erneuerung der Batterie die Gasentbindung so stark als früher wurde und sich in 2 Stunden 1,04 Cb. Zoll Wasserstoff ansammelten, so dass vom Beginn an 2,19 und nach einigen Stunden im Ganzen $2\frac{1}{2}$ Cb. Zoll aufgefangen waren. So ist es einleuchtend, dass durch allmähliges Nachschütten von Kalium und Erneuerung der Batterie wir jede Menge Wasser, die der Alkohol in seiner Zusammensetzung hält, nach Belieben zersetzen können. Bei allen diesen Versuchen entstanden am positiven Pole ganz ähnliche Oxydationsproducte als die früher beschriebenen.

Als ich nun die Versuche, bei denen die Wasserstoffmenge, welche in Alkohol und Wasser durch dieselbe Batterie entwickelt wird, verglichen wurde, in einem grössern Maassstabe anstellte, fand ich, dass einige Umstände noch Aufmerksamkeit verdienen.

Die Pole von Platinblech müssen in dem Alkohol, der Kali oder Kalium aufgelöst enthält, nicht parallel gestellt werden, weil ein Theil des Wasserstoffes, wenn er in grosser Nähe des andern Poles frei wird, mit in die secundären Oxydationsproducte eingeht und so die Menge verringert wird. Und selbst wenn die Enden der Bleche einander nur genähert werden und der negative zu oberst gehalten wird, so findet noch eine Verminderung des frei gewordenen Wasserstoffes statt, wenn nicht andere Umstände von kräftiger Wirkung eintreten.

So war z. B., wo $\frac{1}{266}$ wasserfreies Kali, in Alkohol aufgelöst, einer Batterie von 72 4zölligen Platten ausgesetzt wurde, die Wasserstoffmenge, welche sich aus Wasser, das mit $\frac{1}{12}$ Schwefelsäure angesäuert war, entwickelte, in der ersten Stunde

gewöhnlich um $1/4$ grösser als aus dem Alkohol, und dieser Unterschied wurde noch bedeutender, wenn die Thätigkeit länger unterhalten wurde.

Die Ursache dieser Erscheinung scheint mir zweifach, 1) dass ein Theil des Wasserstoffes, wenn die Entwickelung nicht eben sehr heftig ist, von der Flüssigkeit aufgelöst wird und mit den Oxydationsproducten am positiven Pole in Verbindung tritt, und 2) dass, wenn die Lösung an Leitungsfähigkeit abnimmt, die elektrische Einwirkung eben so vermindert wird; diess Resultat kann man gleichfalls gewinnen, wenn man denselben Strom durch destillirtes und angesäuertes Wasser streichen lässt, da denn der aus dem reinen Wasser entwickelte Wasserstoff viel geringer sein wird als der aus der gut leitenden Flüssigkeit.

Um ein genügendes Resultat zu erhalten, mussten wir eine etwas grössere Menge Kalium auflösen, einen noch stärkeren elektrischen Strom anwenden und die Enden einander in derselben Ebene nähern; dann würden die Wasserstoffmengen aus beiden Flüssigkeiten ziemlich gleich sein. Die Vergleichung stellt man am besten in den ersten Stadien der Einwirkung an; denn das Kali wird durch die secundären Oxydationsproducte gesättigt und die Leitungsfähigkeit nimmt ab, während auch die elektrische Kraft abnimmt.

Ich betrachte noch die eben und früher beschriebenen Experimente als solche, die allein einen direct experimentellen Beweis von der Anwesenheit des Wassers als solchen in Alkohol liefern. Die Oxydation des Kaliums in Alkohol unter Wasserstoffentwickelung ist vielleicht der erste Schritt zu anderen Versuchen von so einleuchtender Beweiskraft, aber das Bestreben, Aether zu bilden, und die Verwandtschaft des Kali's zu demselben könnte der Wasserstoffentwickelung ihr Entstehen geben. Aber nach elektro-chemischen Grundsätzen ist die Annahme durchaus unvereinbar, dass ein Theil des Wasserstoffes des Alkohols unter elektrischem Einflusse an den einen Pol geht, während der Rest mit den anderen Bestandtheilen an den zweiten Pol tritt, da sich am positiven Pole keine Substanz herausstellt, die mit Wasserstoff als eine elektrolytische Verbindung könnte vereinigt gewesen sein, und da wir directe Beweise haben, dass es Sauerstoff ist, was an den positiven Pol geht, weil die dort elektro-

tenden Wirkungen Oxydationen sind und weil unter besonderen Umständen der Sauerstoff sogar frei wird. Wir haben nun also das entschieden, dass der Sauerstoff an den einen, der Wasserstoff an den andern Pol tritt, und letzterer in dem Verhältnisse, wie er im Wasser existirt, und es ist nur Wahrheit, wenn man sagt, dass directe volta'sche Zersetzung eines Körpers nur stattfinden kann, falls der Körper vorher eine entschiedene freie Existenz hat.

XXXVI.
Ueber volta'sche Zersetzung wässriger und alkoholischer Auflösungen.

Von

A. CONNELL.

(Phil. Mag. Vol. XVIII. p. 241.)

1) *Wässrige Lösungen.* Bekannt ist, dass Faraday durch Anwendung des Voltameters im Stande war, zu zeigen, dass bei volta'scher Zersetzung von wässrigen Auflösungen die Veränderungen, welche die aufgelöste Substanz erleidet, oftmals nicht in Folge der directen Einwirkung vor sich gehen, sondern aus dem secundären Einflusse der Producte der Wasserzersetzung entspringen. Die Erklärung findet aber nicht auf alle Fälle Anwendung, da manche Erscheinungen sich auch aus dem Gedanken einer primären Zersetzung des aufgelösten Stoffes erklären lassen. Zu den Fällen, wo die secundäre Einwirkung entschieden auftritt, gehören meiner Meinung nach die Zersetzungen von Salpetersäure, schwefliger und organischen Säuren und Ammoniak, wie aus Faraday's Versuchen hervorgeht.

Eine allgemeine Regel stellte daher Faraday nicht auf, sondern er entschied sich sogar für die Ansicht, dass wenigstens die Wasserstoffsäuren, vielleicht auch die Haloïdsalze, eine primäre Zersetzung erlitten.

Ich dagegen bin mit Hülfe des Voltameters und anderer Methoden in den Stand gesetzt, die secundäre Zerlegung der

in wässrigen Lösungen enthaltenen Körper als allgemeines Gesetz aufzustellen.

Die Methode, der ich meistens folgte, war ein Versuch, der Annahme einer directen Zersetzung gemäss, einige der Bestandtheile des aufgelösten Stoffes einzeln darzustellen. Die Lösung, in einem kleinen Röhrchen von $1^1/_2$ Drachmen Gehalt befindlich, wurde mit einem andern Röhrchen voll destillirten Wassers durch ein kurzes dickes Asbestbündel vereinigt, das vorher mit verdünnter Säure und dann mit Wasser gewaschen und noch feucht angewandt wurde. Das Niveau der Lösung stand um einen Linienbruch höher als das des Wassers.

Das Wasser wurde dann mit dem Pole der Batterie verbunden, an den der eine Bestandtheil des Aufgelösten gehen würde, wenn dieses eine directe Zersetzung erlitte, und die Lösung selbst mit dem andern Pole.

Die leichteste und einfachste Erläuterung von der Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist, wenn man die Lösung eines gewöhnlichen Salzes, etwa des schwefelsauren Natrons, mit zwei Gefässen voll destillirten Wassers verbindet, deren jedes mit einem Pole der Batterie verbunden wird, und wenn dann die Säure sich an den positiven, das Alkali an den negativen Pol begiebt.

Der erste Fall, der nun in Erwägung gezogen werden soll, ist der einer blos binären Verbindung, die weder sauer noch basisch reagirt.

Wenn eine wässrige Lösung von Bromjod mit einer Stärkelösung vermengt und dem Strome ausgesetzt wird, so scheidet sich augenblicklich das Jod am negativen Pole aus und bildet die bekannte blaue Verbindung mit Stärke. Die Zersezzung ist klar, aber es ist auch leicht, zu zeigen, dass sie nur eine secundäre ist.

Es wurden nämlich die beiden gemengten Lösungen in das Gefäss des positiven Poles *B*, die Stärkelösung allein in das des negativen Poles *A* gethan und auch das Asbestbündel mit Stärkelösung befeuchtet. Eine Effervescenz erfolgte sogleich an beiden Polen, doch nach einer Einwirkung von 40 Minuten war in keinem Gefässe die leiseste blaue Färbung wahrzunehmen. Bei einer Vertauschung der Pole trat am negativen sogleich die blaue Färbung ein, während die Effervescenz aufhörte, die

am positiven fortfuhr. Wäre die Verbindung direct zersetzt worden, so hätte anfangs Jod frei werden und die blaue Farbe in einem der beiden Gefässe erscheinen müssen. Nach Umsetzung beider Pole muss man die Erscheinung dem frei werdenden Wasserstoffe zuschreiben. Dieser Wasserstoff muss mit Brom verbunden gewesen sein, wenn die Bromverbindung, wie man gewöhnlich annimmt, als solche gelöst war, oder mit Sauerstoff, wenn das Ganze oder ein Theil desselben Wasser zersetzt, um Bromwasserstoff- und Jodsäure zu bilden. Das Auftreten der Effervescenz leitet zu demselben Schlusse. Der Sauerstoff, der vor Umsetzung der Pole in *B* frei wurde, muss vom Wasser gekommen sein und bedingt, dass 1 Aeq. Wasserstoff nach *A* geht, um mit dem Sauerstoffe der Wasserzersetzung in *A* sich zu verbinden.

Da nun aber nach der Umsetzung der Pole kein Wasserstoff frei wurde, so muss derselbe verwandt sein, um Jod frei zu machen.

Der nächste zu betrachtende Fall ist der der Sauerstoffsäuren. Sehen wir das Radical derselben am negativen, den Sauerstoff am positiven Pole sich ausscheiden, so sind wir von vorn herein geneigt, an eine directe Zersetzung der Säure zu denken. Schwefel und Phosphor sind unter solchen Umständen oftmals für directe Zersetzungsproducte gehalten worden. Eben so könnten wir bei Zersetzung der Jodsäure das erscheinende Jod für ein solches primäres Product halten, aber ein einfaches Experiment bezeichnet die Wirkung als secundär.

Eine gemengte Lösung von Jodsäure und Stärke wurde in das Gefäss des positiven Poles *B* und Stärkelösung allein in das des negativen *A* gethan. Effervescenz erfolgte an beiden Polen, aber selbst nach einer halben Stunde noch keine Bläuung in einem der beiden Gefässe. Darnach wurde in oben beschriebener Weise die Batterie umgekehrt, und schon in 2 Minuten zeigte sich das Blau an dem jetzt negativen Pole in der sauren Lösung mit geringer Effervescenz, während dieselbe am positiven Pole regelmässig war. Dieser Versuch findet der Analogie nach seine Ausdehnung auf Schwefel-, Phosphor- und andere Säuren. Das Resultat kann durch den Voltameter noch klarer gemacht werden. Ein Strom von derselben Kraft wie oben (50 Paar 2zölliger Platten) wurde durch eine Auflösung

von Jodsäure und eine mit 12 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure geleitet.

Am negativen Pole der jodsauren Flüssigkeit wurde ohne eine elastische Flüssigkeit Jod frei, an den anderen Polen wurden folgende Mengen aufgefangen:

Negativer Pol der schwefelsauren Flüssigkeit	0,33	Cb. Zoll,
positiver Pol derselben	0,12	—
positiver Pol der jodsauren Flüssigkeit	0,14	—

Dieses Resultat kann nur durch die Annahme der Wasserzersetzung erklärt werden, denn aus beiden Lösungen kamen gleiche Quantitäten Sauerstoff, und während in der Schwefelsäure eine entsprechende Wasserstoffmenge entwickelt wurde, ward dieselbe in der Jodsäure nicht sichtbar, sondern ganz zur Reduction des Jods verwandt.

In ähnlicher Weise zeigte sich, wenn derselbe Strom durch verdünnte Schwefel- und Borsäure geleitet wurde, dass fast gleiche Sauer- und Wasserstoffmengen aus beiden Flüssigkeiten entwickelt wurden, ungeachtet ihrer verschiedenen atomistischen Zusammensetzung.

Wir wenden uns jetzt zu den Wasserstoffsäuren. Wenn unter gewöhnlichen Umständen eine nicht zu schwache Auflösung von Chlor- oder Jodwasserstoff der Einwirkung ausgesetzt wird, so findet ein urplötzliches Freiwerden von Chlor oder Jod statt, ohne dass Sauerstoff am positiven oder Wasserstoff am negativen Pole entwickelt würde. — Das Erste, was einem einfällt, ist die directe Zerlegung der Wasserstoffsäuren, und dieser Ansicht ist Faraday. Es ist jedoch nicht schwer, zu zeigen, dass die Einwirkung eine secundäre ist. — In das oben bezeichnete Gefäss *A* wurde eine mässig starke Auflösung von Salzsäure gethan und destillirtes Wasser in *B*, der verbindende Asbest mit Wasser angefeuchtet und *A* negativ, *B* positiv gemacht durch eine Batterie von 50 2zölligen Platten. Es fand eine rasche Effervescenz statt und nach $^1/_4$ Stunde war etwas Säure in dem positiven Gefäss, aber erst nach neunstündiger Einwirkung konnte man in diesem Gefäss einen schwachen zweifelhaften Chlorgeruch wahrnehmen. Wurde die Leitungsfähigkeit des Wassers in *B* durch einige Tropfen Schwefelsäure erhöht, so bemerkte man wohl eine schnellere Effervescenz, aber

selbst nach 10 Minuten war durch Geruch oder Lakmuspapier keine Spur von Chlor wahrzunehmen.

Nach Umwechselung der Pole offenbarte sich in weniger als 2 Minuten ein Chlorgeruch und in 10 Minuten wurde das Papier gebleicht; es war also ausgemacht, dass nach der Umwechselung am positiven Pole nur Chlor entwickelt wurde. Eine Batterie von 70 4zölligen Platten zeigte eine ähnliche Wirkung.

Ganz ähnlich, nur in etwas kürzeren Zeiträumen zeigen sich diese Erscheinungen bei der Jodwasserstoffsäure.

Bei diesen Experimenten scheint es auf der Hand zu liegen, dass das Nichterscheinen des Chlors in so langer Zeit und das rasche Auftreten desselben nach der Umwechselung zusammt dem Aufhören der Sauerstoffentwickelung zeigen, dass es durch die reducirende Einwirkung des Sauerstoffes auf Chlorwasserstoffsäure entsteht. Zeigt sich eine Spur davon vor der Umwechselung, so rührt diess von der Säure her, welche in das andere Gefäss übergegangen ist. Dass die Jodwasserstoffsäure eher zerlegt wird, rührt daher, weil sie keine so feste Verbindung ist als Salzsäure. Angenommen selbst, dass Chlor oder Jod, wenn es an den positiven Pol ginge, sich daselbst mit dem entbundenen Wasserstoff vereinigte, so müsste doch gleich wieder die Säure zersetzt werden und jedenfalls an diesem Pole das Element eher auftreten als die Säure, wovon wir das Gegentheil stattfinden sehen. Eine gute Erklärung dieser Phänomene lässt sich nur aus der Ansicht der secundären Zersetzung geben.

Auch wenn man 2 Gefässe mit destillirtem Wasser einem dritten mit Jodwasserstoffsäure verband und die Pole der 70-paarigen Säule in die Wasserbehälter tauchte, zeigte sich am positiven Pole nur wenig Säure und geringe gelbe Färbung, während nach Umsetzung der Pole in dem nun positiven Gefässe Jod ohne Gasentwickelung sich zeigte.

Was die Metalloxyde betrifft, so kann man experimentell nicht so schlagende Beweise liefern, da diejenigen Metalle, welche auflösliche Oxyde haben, das Wasser zersetzen; aber wir können die Zerlegung der Metalloxyde in den aufgelösten Salzen, deren Metalle oft am negativen Pole erscheinen, zur Erklärung der Einwirkung auf lösliche Oxyde benutzen. Es ist jetzt wohl allgemein angenommen, dass, wenn ein Metall in

Lösungen der Metallsalze am negativen Pole erscheint, man dasselbe der reducirenden Kraft des entwickelten Wasserstoffes zuschreiben müsse; diese Ansicht habe ich bestätigt, indem ich auf directem Wege fand, dass, wenn Auflösungen von schwefelsaurem Kupfer oder Chlorzink oder salpetersaurem Silber durch 50 Paare 2zölliger Platten positiv gemacht und durch Asbest mit einem Gefässe negativ gemachten Wassers verbunden werden, weder Metall noch Oxyd, selbst nach halbstündiger Einwirkung, an den negativen Pol tritt, während man, wenn die Batterie umgekehrt wurde, nach einer Viertelstunde den entgegengesetzten Pol mehr oder weniger mit reducirtem Metall bedeckt findet.

So war offenbar der Umstand, dass bei der einen Stellung der Wasserstoff in der Metalllösung, bei der andern im destillirten Wasser frei wurde, die Ursache des verschiedenen Resultates. Dieselben Resultate ergaben sich, wenn man die Lösung in eine gekrümmte Röhre that, Wasser darüber goss und dann den negativen Pol abwechselnd in die Auflösung und in das Wasser tauchte.

Das metallische Silber, welches, wie Davy erwähnt, bei einem solchen Experiment mit salpetersaurem Silber sich in den Fäden der Asbestverbindung zeigte, rührt, wie ich aus meinen Resultaten schliessen kann, in dem erwähnten Falle von der secundären Einwirkung des Lichtes oder des entwickelten Wasserstoffes her.

Ich erwartete, dass ein negativer Pol von Tellur in der Metalllösung durch Vereinigung mit dem Wasserstoffe der Ausscheidung des Metalles an diesem Pole vorbeugen würde, aber ich fand, dass Kupfer und Zink auch in diesem Falle abgesetzt wurden.

Später werde ich zeigen, dass die Haloïdsalze nicht als solche, sondern als Salze der Wasserstoffsäuren aufgelöst werden, und zugleich beweisen, dass auch bei ihrer Zerlegung Chlor und Jod secundäre Producte sind, wie es oben bei den Wasserstoffsäuren gezeigt wurde.

Dieses Letztere wird auch durch folgendes Experiment klar: Bediente ich mich bei Zerlegung von Jodkaliumauflösung eines positiven Poles aus Zink, so bildete sich statt des Jods, das dieser Pol frei macht, wenn er von Platin ist, eine Menge Zinkoxyd, während der negative Pol eine starke Gasentwickelung zeigte.

Diess beweist die secundäre Zerlegung des Salzes und die vorgängige des Wassers, da sich der Sauerstoff desselben mit dem Zinkpole verbindet, aber an dem Platinpole zu dem Wasserstoffe der Wasserstoffsäure tritt und so das Jod frei macht.

So glaube ich hinreichend gezeigt zu haben, dass, wenn binäre Verbindungen in Wasser gelöst sind, durch eine Batterie nicht die Verbindung selbst, sondern das Lösungsmittel zerlegt wird. Verbindungen der zweiten Ordnung werden bekanntlich direct zerlegt, wie z. B. ein Salz in Alkali und Säure.

2) *Alkoholische Lösungen.* Ich will mich in dem Folgenden blos auf meine Experimente über die Zerlegung des im absoluten Alkohol seinen Elementen nach enthaltenen Wassers beziehen (*Phil. Mag. Vol. XVIII. p. 3*).

Diese geben den Schlüssel zur Erklärung aller Fälle von volta'scher Zersetzung alkoholischer Lösungen, denn die alkoholischen Lösungen sind nun ganz als wässrige Lösungen zu betrachten, nur mit dem Unterschiede, dass sie die Erscheinungen weniger deutlich zeigen, da in ihnen den Elementen nach weniger Wasser vorhanden ist, die Flüssigkeit geringere Leitungsfähigkeit zeigt und die Anwesenheit des gebildeten Kohlenwasserstoffes die secundäre Einwirkung modificirt. Kurz, die alkoholische Auflösung ist als eine wässrige anzusehen, an welcher durch die Anwesenheit eines fremden Stoffes die primäre Einwirkung geschwächt, die secundäre vermannigfacht wird.

Demgemäss treten bei einem gewöhnlichen Salze Säure und Alkali an ihre eigenthümlichen Pole, aber langsam, während Wasserstoff frei wird und Sauerstoff secundäre Verbindungen eingeht. Wird die Basis leicht reducirt, so zeigt sich auch das Metall am negativen Pole; giebt aber die gelöste Substanz dem Wasserstoffe keine Gelegenheit, secundäre Verbindungen einzugehen, so entwickelt sich derselbe mit den angegebenen Beschränkungen in demselben Verhältnisse wie aus dem Wasser.

Diese Thatsache bestätigte sich bei alkoholischen Lösungen von Alkalien, Haloïd- und Amphidsalzen.

Auch stellten sich, wenn man ein Gefäss mit alkoholischer Lösung einer Wasserstoffsäure oder eines Haloïdsalzes, wie oben die wässrige Lösung, mit 2 Gefässen voll destillirten Wassers

verband und in diese die Pole tauchte, ganz dieselben Erscheinungen dar, als wäre es eine wässerige Lösung gewesen.

Eben so bildete sich, wie vorhin, in der alkoholischen Lösung von Jodkalium, wenn man den positiven Pol von Zink anwandte, bald an beiden Polen Zinkoxyd ohne Gasentwickelung. In einer gleichen Auflösung von Chlorlithium zeigte sich nur Zinkoxyd und Gasentwickelung am negativen Pole, obgleich dasselbe zuerst am positiven gebildet, dann aufgelöst und nach dem negativen getragen werden musste.

Die Bedingung einer solchen Ausscheidung scheint besonders eine rasche Wirksamkeit zu sein, auch scheidet sich um so mehr Zinkoxyd am positiven Pole aus, je schwächer und je geringer an Quantität die Säure ist, die zum positiven Pole geht.

Mit Holzgeistlösungen habe ich weniger Versuche gemacht, weil, wenn die allgemeine Regel beim Alkohol gilt, sie auch beim Holzgeist gelten wird, dessen Wasser, wie ich früher gezeigt habe, leichter zerlegt wird als das des Alkohols; der einzige Versuch, den ich anstellte, nämlich mit Jodkalium, entsprach in seinen Erscheinungen ganz denen bei der wässrigen und alkoholischen Lösung.

Nach allem Vorhergehenden darf man wohl nicht mehr anstehen, folgendes Gesetz auszusprechen: „*Wenn Auflösungen von primären Verbindungen der Elemente in Wasser oder Flüssigkeiten wie Alkohol und Holzgeist, zu deren Bestandtheilen das Wasser als solches gehört, einer volta'schen Einwirkung ausgesetzt werden, so wird das Aufgelöste nicht direct von dem Strome zersetzt, sondern blos das im Lösungsmittel enthaltene Wasser.*"

3) Aetherische Lösungen. Rectificirter Aether zeigt keine Symptome von Zerlegung oder Leitungsfähigkeit, selbst wenn er einem kräftigen Strome, wie dem von 200 4zölligen Plattenpaaren, ausgesetzt wird; und obgleich $^1/_{10000}$ Kali auf die Zersetzung des Alkohols den merklichsten Einfluss äussert, so hat doch die grösste Menge dieses Alkali's, welche der Aether aufzulösen vermag, keinen Einfluss auf die Hervorbringung einer Zersetzung des Aethers, eben so wenig andere in Aether lösliche Substanzen, als Sublimat, Platinchlorid und Chromsäure. Selbst ein Amphidsalz, wie salpetersaures Uranoxyd, wird in ätherischer Auflösung nicht in seine Bestandtheile zerlegt. Dar-

aus kann man schliessen, dass der Aether nicht wie Alkohol das Wasser als solches zu seinen Bestandtheilen zählt.

Später habe ich gefunden, dass, wenn man einen mit trocknem Chlorwasserstoffgase gesättigten Aether einer mässigen galvanischen Einwirkung aussetzt, sich Wasserstoff, mit etwas Aethergas gemengt, am negativen Pole entwickelt, während am positiven keine Entwickelung stattfindet, sondern die Flüssigkeit von aufgelöstem Chlor sich gelblich färbt.

Jodwasserstoffsäure, in Aether geleitet, zerlegte ihn in 2 Schichten, eine untere, von tiefrother Farbe, und eine obere, heller gefärbte, welche unter galvanischer Einwirkung am negativen Pole Gas entwickelte.

Im letztern Falle fand offenbar schon bei der Auflösung des Gases eine Zersetzung statt, die zwar nicht näher untersucht wurde, aber wahrscheinlich von der Art war, dass die untere Flüssigkeit aus jodiger Jodwasserstoffsäure bestand, die dadurch zum Vorschein kam, dass ein Theil des Sauerstoffes im Aether mit einem Theile des Wasserstoffes der Säure verbunden wurde, wodurch Wasser und freies Jod entstand, deren ersteres nun Gegenstand der galvanischen Zerlegung wurde. Bei der Sättigung des Aethers mit Chlorwasserstoffgas wurde eine solche Zersetzung zwar nicht sichtbar, aber sie kann doch unmerklich stattgehabt und so durch das gebildete Wasser der nachherigen Zerlegung Raum gegeben haben. Darf ich diess nicht annehmen, so muss eine directe Zerlegung des Chlorwasserstoffgases stattgefunden haben, denn die vorhin aufgeführten Erscheinungen verbieten es, eine ähnliche secundäre Zerlegung in den ätherischen Lösungen als in den anderen anzunehmen.

4) Ueber die Art, wie Haloïdsalze von Wasser und Alkohol aufgelöst werden.

Die Frage, ob Haloïdsalze als solche aufgelöst werden oder das Wasser zersetzen und Salze der Wasserstoffsäuren bilden, ist eine Frage, über deren Beantwortung die Chemiker noch uneinig sind. Mir scheint, dass die Einwirkung von volta'scher Elektricität auf solche Lösungen die Sache entscheidet. Während einer solchen Einwirkung ist es oft, besonders bei den Jodverbindungen, schwer, irgend eine saure Reaction am positiven Pole wahrzunehmen, wenn beide Pole direct in die Flüssigkeit

getaucht werden, weil der entwickelte Sauerstoff an den Wasserstoff der Säure tritt. Selbst wenn man eine Säure entdeckt, so entscheidet diess noch nicht, dass das Salz als das einer Wasserstoffsäure aufgelöst sei, da die Säure als secundäres Product am positiven Pole entstehen und an den negativen gehen konnte. Nur auf diese Art kann man, wenn man sich das Haloïdsalz als solches aufgelöst denkt und eine directe Zersezzung blos des Wassers annimmt, das Erscheinen von reducirtem Metall am negativen Pole erklären.

Auch könnte man einwenden, dass vielleicht die saure Reaction durch eine am positiven Pole als secundäres Product entstandene Sauerstoffsäure hervorgebracht würde, aber alle diese Einwürfe verschwinden, wenn man die Pole ausserhalb der Lösung anbringt, so dass secundäre Wirkungen aus dem Spiele bleiben. Wenn wir in einem solchen Falle zeigen können, dass Säure und Basis zu ihren eigenthümlichen Polen treten und dass die Säure eine Wasserstoffsäure ist, so haben wir, meine ich, hinreichend dargethan, dass das Salz nicht als Haloïdsalz aufgelöst war. — Abgesehen von den angestellten Experimenten kann man schon so, wenn man in gewöhnlicher Weise die beiden Pole in die Auflösung taucht, von dem Auftreten der Säure keine Rechenschaft geben, sobald man behauptet, dass das Haloïdsalz als solches aufgelöst sei. Denn angenommen, es werde nur ein Theil zersetzt, entweder blos das Salz oder blos das Wasser, so kann sich keine Säure zeigen, da keine secundäre Einwirkung möglich ist. Angenommen aber, dass sowohl das Salz als auch das Wasser zersetzt werden, so können sich die Elemente beider nicht an den Polen, wo sie ausgeschieden werden, verbinden, sonst würde sich keine Wasserstoffsäure, sondern eine Sauerstoffsäure zeigen; aber auch können die Elemente des Wassers nicht ihre Pole vertauschen, so dass der Sauerstoff des Wassers mit dem Metalle des Salzes und der Wasserstoff mit dem Haloïde sich verbände, denn alsdann würde weder das Erscheinen des elektro-negativen Bestandtheils aus dem Haloïdsalze am positiven Pole, noch die dem Verhältnisse nach ganz bestimmte Wasserstoffentwickelung am negativen Pole sich erklären lassen. — Man muss also die obwaltenden Verhältnisse unter solchen Umständen untersuchen, wo secundäre Reactionen ausgeschlossen sind.

Es wurden daher, wie oben, die Pole in 2 Gefässe mit Wasser getaucht, die wiederum mit einer Lösung der Haloïdsalze verbunden waren.

Säure und Alkali zeigten sich an den entsprechenden Polen sogleich. Bei Anwendung von Chloriden war die Säure entschieden Salzsäure; bei den Jodiden musste, um die Natur der Säure zu erkennen, noch eine stärkere Batterie angewandt werden, und nun zeigte sie sich als Jodsäure, so dass diese offenbar am positiven Pole durch eine Oxydation der reducirten Jodwasserstoffsäure entstanden war, was sich sogleich zeigte, wenn man an der Seite des positiven Poles statt des einen Gefässes mit destillirtem Wasser zwei solche anwandte, wo in dem der Lösung zunächst stehenden die Säure Jodwasserstoff, in dem zweiten aber Jodsäure war. In beiden Fällen also schied sich Wasserstoffsäure aus, und das Salz war nicht als Haloïdsalz aufgelöst.

Dabei muss man jedoch wohl bedenken, dass das, was für Chloride und Jodide von Kalium und Calcium (an denen ich obige Versuche machte) gilt, noch nicht für alle Haloïdsalze gültig ist, denn bei jenen ist die Verwandtschaft der Elemente des Salzes einzeln zu denen des Wassers sehr überwiegend; allein Versuche zeigten mir, dass es auch bei Haloïdsalzen der gewöhnlichen Metalle, wie des Zinks, gültig war. Ob es bei den edeln Metallen ebenfalls so sei, dürfte man bezweifeln; ich habe bei einem solchen Versuche mit einer Batterie von 50 2zölligen Plattenpaaren nur undeutliche Reactionen erhalten. Man muss es noch mit einem stärkern Strome versuchen. — Was die Haloïdsalze von Metallen betrifft, die mehr elektro-positiv sind als das Zink, so muss für diese gelten, was für das Zink gilt; für die elektro-negativeren behalte ich mir noch die Versuche vor.

Auch Salmiak zeigte sich in diesen Auflösungen als salzsaures Ammoniak und nicht als Chlorammonium.

Auch ein positiver Zinkpol gab dasselbe Resultat, indem das Oxyd desselben von der am negativen Pole abgeschiedenen Säure aufgelöst und an diesen übertragen wurde.

Die Einwirkung auf den Zinkpol in alkoholischen Lösungen der Haloïdsalze zeigte, dass dieselben auch in diesen Lösungen als Amphidsalze existiren, wenn die Auflösung nicht

zu concentrirt ist, dadurch, dass sie das im Alkohol den Elementen nach enthaltene Wasser aufnehmen; jedoch lässt sich dieses durch Anwendung mehrerer Gefässe wie bei wässrigen Lösungen nicht so leicht als bei jenen direct beweisen. Löst Alkohol aber die Haloïdsalze in der genannten Weise auf, so muss es auch der Holzgeist thun. Die grössere Auflösungskraft, welche er bisweilen zeigt, schreibe ich dem Umstande zu, dass der Holzgeist eine grössere absolute Wassermenge enthält als Alkohol, wenn auch jedes Atom gleich viel Wasser hat.

5) *Ueber die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten.* Es scheint, dass die vergrösserte Leitungsfähigkeit des Wassers der Auflösungen mit einer durch aufgelöste Stoffe bewirkten chemischen Veränderung zusammenhängt.

Bei Salzen erklärt sie sich durch das gleichzeitige Auftreten von Säure und Basis, wozu oft noch an beiden Polen eine secundäre Reaction kommt.

Säuren allein gehen zu ihrem eigenthümlichen Pol und vermehren so die Leitung; oft ist auch hier an den Polen eine secundäre Einwirkung.

Auch Alkalien gehen an ihren eigenthümlichen Pol, denn wenn man ein Gefäss mit Kalilauge durch Asbest mit zwei Gefässen voll Wasser verbindet, in welche man die Pole taucht, und zwischen den Polen und dem Asbest Curcumapapier anbringt, so zeigt sich nur am negativen Pole die alkalische Reaction. Dabei geht das Alkali aus Salzlösungen eben so schnell an seinen Pol als die Säure an ihren.

Wasser, mit Brom gefärbt, leitet schneller als ohne dieses; Jod wird zu wenig aufgelöst, um dasselbe zu bewirken. Chlor, Brom und Jod selbst sind Nichtleiter. Es fragt sich also, weshalb diese einfachen Körper die Leitung im Wasser befördern.

Macht man dieselbe Zusammenstellung von 3 Gefässen wie oben, so wird keins der beiden Wassergefässe durch Brom oder Jod gefärbt.

Wahrscheinlich kommt also die grössere Leitungsfähigkeit daher, dass sich der Wasserstoff mit Brom zu Bromwasserstoffsäure verbindet, was noch klarer wird, wenn man sieht, dass die entwickelte Wasserstoffmenge äusserst gering ist. Bei einer Auflösung von reinem Jod ist die Wirkung bedeutend schwächer.

Man sieht aus dem Frühern, dass Stoffe, die an einen Pol

reten, nicht direct zersetzt werden, wie z. B. Säuren oder Alkalien; Salze dagegen werden zersetzt; doch werden auch nicht alle die Körper direct zersetzt, welche an keinen bestimmten Pol gehen — wie wir es oben bei der Verbindung von Brom und Jod gesehen haben.

XXXVII.

Galvanisches Verfahren, die daguerrotypischen Platten zu graviren.

(Aus einem Briefe von W. R. Grove an Jacobi.)

(*Bullet. scient. de St. Petersb. IX. 18. 16.*)

Dr. Berres in Wien war, wie ich glaube, der erste, welcher ein Verfahren bekannt machte, Daguerrotypplatten zu ätzen. Seine Methode bestand darin, die Platten mit einer Auflösung von Gummi arabicum zu bedecken und dann in Salpetersäure von verschiedener Stärke zu tauchen. Ich habe keine so zubereiteten Platten gesehen, aber die wenigen Versuche, die ich mit Salpetersäure gemacht, gaben mir untergrabene und unvollkommene Conturen; auch ist die Manipulation mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, die von dem Umstande herrühren, dass die Säure die Platte nicht gleichförmig angreift. Ich beabsichtige indessen durch diese Bemerkung keineswegs, einen Process in einem nachtheiligen Lichte zu zeigen, den ich selbst nie recht gründlich versucht oder durch geschickte Hände habe ausführen sehen. Der Erfinder verdient ohne allen Zweifel den Dank aller derer, die sich für physikalische Wissenschaften interessiren. Jedoch will ich eine andere Methode bekannt machen, welche den Vorzug grosser Einfachheit für sich hat, die ein Jeder, wie wenig er auch in chemischen Manipulationen geübt sein möge, mit Erfolg ausüben kann, und wodurch das Originalbild so vollkommen geätzt wird, dass man eine so bearbeitete Platte kaum von dem wirklichen Daguerrotyp unterscheiden kann. Die mikroskopische Zartheit der feinsten Theile des Bildes wird dabei vollkommen erhalten.

Ein einziger Satz wird das Geheimniss dieses Processes aufklären: Man mache die Daguerrotypplatte zur Anode einer

volta'schen Combination in einer Auflösung, welche für sich selbst weder Silber noch Quecksilber angreift, aber, wenn sie elektrolysirt wird, durch die an der Anode vorgehende Zersetzung diese Metalle ungleich angreift. Dieser Gedanke fiel mir ein kurz nach der Bekanntmachung von Daguerre's Verfahren; aber da ich mich damals auf dem Continente befand und keine solchen Platten erhalten konnte, so liess ich den Gegenstand für einige Zeit liegen und wurde später durch andere Beschäftigungen abgehalten, darauf wieder zurückzukommen. Da neuerdings über die Ausführbarkeit oder Nichtausführbarkeit daguerrotypischer Kupferstiche viel gestritten worden ist, so wünschte ich sehr, einige Versuche zu machen, um meine ursprüngliche Idee zu verfolgen. Ich bemühte mich an mehreren Orten, Daguerrotypen zu erhalten, aber, Dank sei es der Ausschliesslichkeit des Daguerre'schen Patents, ich fand es rein unmöglich, mir Platten in so genügender Anzahl zu verschaffen, um vernünftiger Weise auf irgend einen Erfolg meiner Untersuchungen rechnen zu können. Wollte ich den Gegenstand weiter verfolgen, so hätte ich viel Mühe und Kosten gehabt, mir eine Licenz zu erwerben, um unter dem Patente arbeiten zu können. Obgleich aus verschiedenen Gründen mir diess sehr wenig zusagte, so war ich dennoch im Begriffe, es zu thun, als ich mit Hrn. Gassiot über den Gegenstand sprach, der mit gewohntem Eifer und gewohnter Liberalität erbötig war, mir eine hinreichende Anzahl Daguerrotypen zu verschaffen. Seiner eifrigen und werthvollen Mitwirkung verdanke ich es, dass ich so entschiedene Resultate erhielt, welche einer weitern Bekanntmachung werth zu sein scheinen.

Es sind besonders fünf Puncte, welche der Experimentator bei diesem Gegenstande zu betrachten hat: 1) die Quantität des volta'schen Stromes, 2) seine Intensität, 3) der Abstand zwischen der Anode und Kathode, 4) die Zeitdauer des Processes und 5) die angewandte Flüssigkeit.

Was den *ersten* Punct, die Quantität, betrifft, so haben viele vorläufige Versuche mich überzeugt, dass man, um durch irgend eine volta'sche Combination die grösste und gleichförmigste quantitative Action *) zu erhalten, den Elektroden dieselbe Grösse

*) Ich sage quantitative Action, denn wo, wie es z. B. bei der

geben müsse, als die erregenden Platten haben, oder in anderen Worten, dass der Querschnitt des Elektrolyten in allen Theilen der volta'schen Kette derselbe sein müsse. Es ist sonderbar, dass dieser Punct so allgemein übersehen worden ist, als es in der That der Fall zu sein scheint. Kein Elektriker wird eine Batterie construiren, bei der ein Plattenpaar kleiner ist als die übrigen, und dennoch hat man gewöhnlich in den Zersetzungsapparaten die Elektroden immer viel kleiner gemacht als die erregenden Flächen. Das aber ist um so fehlerhafter, als der Uebergangswiderstand bei der Anode, wenn sie aus einem nicht oxydirbaren Metalle besteht, in demselben Verhältnisse grösser wird, als man die Oberfläche verringert. Ohne daher weitere Versuche hierüber anzustellen, wandte ich dieses Princip bei dem in Rede stehenden Processe an.

2) Die *Intensität* des volta'schen Stromes. Hier schien es mir, dass es wie bei der Galvanoplastik sein müsse, wo die sichtbare Wirkung an der Kathode stattfindet. Bei einem gewissen Grade von Intensität wird das Metall krystallinisch gefällt, bei einem stärkern in malleabelem Zustande und bei einer noch grössern Intensität als eine pulverförmige Masse. Der Grad von Intensität also, welcher an der Kathode die feinsten Züge wiedergiebt, wird daher an der Anode auch die zartesten Vertiefungen hervorbringen, und folglich wird eine Intensität, welche schon dem Puncte nahe steht, wo sich Oxygen an der zu ätzenden Platte entwickelt, den günstigsten Erfolg darbieten. Dieser Punct ist jedoch nicht ohne die sorgfältigsten Experimente ermittelt worden, um so mehr, da es meinem Freunde Gassiot gelang, durch 10 Elemente meiner Salpetersäure-Batterie eine sehr schön geätzte Platte hervorzubringen. Die Resultate der wiederholten Versuche jedoch, bei denen die Intensität von 10 bis zu einem Elemente der Batterie geändert wurde, bestärkten durchaus meine obige Ansicht und zeigten auf die entschiedenste Weise, dass für den vorliegenden Zweck *ein* Element den wirksamsten Grad von Intensität erzeugt.

3) Der *Abstand* zwischen den Platten. De la Rive hat

Zersetzung der Alkalien der Fall ist, eine grosse Intensität erfordert wird, ist es rathsam, die Oberfläche der Elektroden zu verkleinern, um der Zersetzung eine grössere Energie zu geben.

bewiesen, dass, wenn die Elektroden in einer elektrolytischen Flüssigkeit zu weit entfernt sind, die Thätigkeit sich ein wenig über die parallelen Linien hinaus ausbreitet, welche die Umfangslinien der Elektroden verbinden. Es schien daher rathsam, die Elektroden so nahe wie möglich an einander zu bringen, um die Thätigkeit so viel wie möglich über die ganze Platte zu verbreiten. Vorausgesetzt, dass man eine Flüssigkeit anwendet, welche kein Gas an der Kathode entwickelt, so bin ich der Meinung, dass es vortheilhaft ist, die Platten, mit einem Minimum von Zwischenraum, einander zu nähern. Da dieses aber bei der von mir gewählten Flüssigkeit nicht der Fall war, so setzte ich bei dem grössten Theile meiner Versuche 0,2 Zoll als den geringsten Abstand fest. Bei dieser Entfernung konnte das Gas, welches sich an der Kathode entwickelt, nicht an der Anode adhäriren und so die galvanische Thätigkeit hemmen.

4) Die *Zeitdauer* der Operation. Diese konnte nur durch Versuche bestimmt werden und ist natürlich von der volta'schen Combination abhängig, deren man sich bedient. Bei Anwendung eines einfachen, mit Salpetersäure geladenen Plattenpaares ergab die grösste Anzahl der Versuche 25—30 Secunden als die geeignetste Zeit. Da man die Platte zu jeder Zeit aus der Flüssigkeit herausnehmen und untersuchen kann, so darf man zuerst die Wirkung nicht länger als 25 Secunden anhalten lassen. Ist die Platte nicht hinlänglich geätzt, so kann man sie der elektrolytischen Action einige Secunden länger aussetzen.

5) Die *anzuwendende Flüssigkeit*. Hier bietet sich ein weites Feld dar, das noch lange nicht ausgebeutet ist. Nimmt man die gewöhnliche Erklärung des daguerrotypischen Processes an, wonach die lichten Theile Quecksilber und die dunkeln Silber sind, so kommt es darauf an, sich eine Flüssigkeit zu verschaffen, welche das eine von diesen Metallen angreift, ohne auf das andere zu wirken. Griffe diese Flüssigkeit nur das Silber und nicht das Quecksilber an, so wäre es um so besser, da man so eine positive Gravirung erhalten würde, oder eine, bei welcher die Lichter und Schatten wie in der Natur ausfallen, während man beim Gegentheile eine negative Gravirung erhielte. Unglücklicher Weise stehen Silber und Quecksilber in ihrem elektrischen Verhalten sehr nahe an einander. Ich machte mehrere Versuche mit reinem Silber und Quecksilber,

indem ich beide als Anode brauchte, fand aber, dass jede Flüssigkeit, welche auf das eine Metall wirkt, auch das andere angreift. Alles, was man erwarten durfte, war daher nur, eine Differenz in der Wirkung zu erhalten. Bei den Daguerrotypplatten gebrauchte ich folgende Flüssigkeiten: verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salzsäure, eine Auflösung von Kupfervitriol, von Pottasche und von essigsaurem Blei. Die Ursache, warum ich letztere Auflösung anwandte, war folgende: Es wird nämlich hierbei Bleihyperoxyd an der Anode reducirt, und da diese Substanz in Salpetersäure unauflöslich ist, so hoffte ich, dass, da die reinen Silberpartien des Bildes mit einer dickern Schicht dieses Hyperoxyds bedeckt werden als die amalgamirten Partien, diese letzteren bei der Behandlung mit Salpetersäure stärker angegriffen und so ein negativ geätztes Bild hervorbringen würden. Zugleich hegte ich auch die Hoffnung, durch diese dünnen Ueberzüge besondere Farbenerscheinungen entstehen zu sehen. Hierin wurde ich jedoch getäuscht, indem die Farben sich beinahe auf eben die Weise abstuften wie bei den Stahlplatten, welche man zur Metallochromie anwendet, indessen mit viel geringerem Glanze. Bei der Behandlung mit Salpetersäure von verschiedener Stärke wurden die Platten ungleichförmig angegriffen und die Conturen gehackt und unvollkommen. Von den anderen Flüssigkeiten stellte sich nach vielen Versuchen Salzsäure entschieden als die beste heraus, wie es denn auch bei der starken Verwandtschaft des Chlors zum Silber schon vorher erwartet werden konnte. Das Verfahren, dessen wir, Hr. Gassiot und ich, uns im Laboratorium der London-Universität bedienten, war nun folgendes:

Man fertige einen hölzernen Rahmen an, der 2 Furchen hat, die 0,2 Zoll von einander abstehen und worin die zu ätzende Platte und eine eben so grosse Platinplatte eingeschoben werden können. Diese letztere muss nach der Methode des Hrn. Smee platinisirt sein, damit eine schnelle und gleichförmige Entwickelung von Hydrogen stattfinden könne, denn wenn dieses Gas an einigen Stellen der Kathode adhärirt, so wird die Wirkung auf die gegenüberliegenden Theile der Anode verhältnissmässig geschwächt. Die Hinterseite und die Kanten der Daguerrotypplatte werden mit einer Auflösung von Schellack überzogen, an einer Stelle aber entblösst, um den Leiter an-

bringen zu können. Der hölzerne Rahmen mit den beiden Platten wird nun in ein Glas oder Porcellangefäss gehängt, das mit verdünnter Salzsäure angefüllt ist. Man nimmt auf 2 Maasstheile Säure 1 Maasstheil destillirtes Wasser, so dass die Flüssigkeit ein spec. Gew. von 1,1 hat. Zwei starke Platindrähte, die von einem mit Salpetersäure geladenen Platin-Zinkelemente ausgehen, werden nun an die Kanten der Platten angedrückt, während ein Gehülfe die Zeit zählt. Wie oben erwähnt worden, darf die Operation 30″ nicht überschreiten; wird die Platte aus der Flüssigkeit gehoben, so wird sie gut mit destillirtem Wasser abgespült und bietet dann, wenn das Metall homogen war, eine schöne Zeichnung von *Terra de Siena*-Farbe dar, die von einer dünnen Schicht des gebildeten Oxychlorids herrührt. Die Platte wird nun mit der Zeichnung nach oben in einen flachen Kasten gelegt, der eine äusserst schwache Auflösung von Ammoniak enthält, und mit sehr weicher Baumwolle sanft so lange gerieben, bis der ganze Niederschlag aufgelöst ist. Sowie dieses geschehen, wird sie sogleich wieder herausgenommen, mit destillirtem Wasser abgespült und sorgfältig getrocknet. Der Process ist nun beendigt und liefert die Originalzeichnung vollkommen geätzt. Ein Abdruck einer solchen Platte würde ein positives Bild liefern, wobei Licht und Schatten wie in der Natur fallen, und welches in sofern correcter wäre wie das Daguerrotypbild, als die Gegenstände nicht von der verkehrten Seite erscheinen. Man würde daher die Schrift lesen können, und bei auf diese Weise erhaltenen Portraits würden die rechte und linke Seite des Gesichts sich in der natürlichen Lage befinden. Aus der Natur der Sache ergiebt sich indessen bei Abdrücken von Daguerrotypbildern folgende Schwierigkeit: Wird nämlich die Platte so tief geätzt, wie es nöthig ist, um gute Abdrücke zu liefern, so ist es unvermeidlich, dass manche von den feineren Zügen des Originals in einander laufen, wodurch aber die Hauptschönheit dieser wunderbaren Bilder zerstört wird. Wenn man aber auf der andern Seite den Process nur so lange fortsetzt, bis die Originalzeichnung genau geätzt ist, was in der höchsten Vollkommenheit geschehen kann, so zerstört schon der Graveur durch das blosse Poliren der Platte ihre Schönheit; wie denn überdiess, da die Molecüle der feinsten Druckerschwärze grösser sind als

die durch das Aetzen erzeugten Vertiefungen, immer nur ein sehr unvollkommener Kupferstich erhalten werden kann. Aus diesem Grunde scheint mir bis jetzt die wichtigste Seite dieses Processes darin zu bestehen, dass er uns die Mittel bietet, die Daguerrotypen durch die Galvanoplastik unendlich vervielfältigen zu können. Unterwirft man die Daguerrotypplatten ohne diese Vorbereitung dem galvanischen Processe, so erhält man einen überaus schwachen Abdruck, der nicht vervielfältigt werden kann, und zerstört zugleich das Originalbild. Eine als volta'sche Anode geätzte Platte aber erlaubt, eine beliebige Anzahl Copien davon zu nehmen. Um nun eine Idee von der vollkommenen Genauigkeit dieser Copien zu geben, will ich erwähnen, dass sich auf einer dieser Kupferplatten die Copie eines Aushängeschildes befindet, welche $1/_{10}''$ lang und $6/_{100}$ Zoll breit ist und auf welcher die aus 5 Zeilen bestehende Inschrift mit dem Mikroskope deutlich gelesen werden kann. Die Vorzüge, welche der volta'sche Process vor dem chemischen beim Aetzen dieser Platten voraus hat, scheint nun vorzüglich darin zu bestehen:

1) Bei dem ersten kann man sehr verschiedene Flüssigkeiten anwenden, z. B. Auflösungen von Säuren, Alkalien, Salzen, und unter diesen vorzüglich die Haloïd-, Schwefel- und Cyansalze u. s. w., sobald diese Salze nur zugleich leicht zersetzbar sind.

2) Die Einwirkung ist gleichförmig und es werden locale volta'sche Ströme vermieden.

3) Die Zeit der Operation kann genau bestimmt werden und man kann die Platte bis auf jede beliebige Tiefe ätzen.

4) Der Process kann zu jeder beliebigen Zeit aufgehoben und erforderlichen Falls wieder erneuert werden.

Die Zeit, welche ich angegeben habe, bezieht sich auf die Versuche, welche ich mit einem Plattenpaare der Salpetersäurebatterie angestellt habe; indessen können wahrscheinlich auch beliebige andere volta'sche Combinationen angewandt werden, nur wäre es anzurathen, sich einer Batterie mit Diaphragmen oder überhaupt von constanter Wirkung zu bedienen, weil auf andere Weise die Zeit nicht genau bestimmt werden kann. Es ist ferner nothwendig, dass das zu den Originalplatten verwandte Silber sehr homogen sei. Streifen, welche in der Ori-

ginal-Daguerrotypplatte kaum wahrnehmbar sind, kommen durch die Wirkung des entwickelten Anions zum Vorschein; wahrscheinlich wird es am vortheilhaftesten sein, hierzu Silber zu gebrauchen, das auf volta'schem Wege niedergeschlagen ist.

Zum Schlusse erlaube ich mir, diesen erwähnten Process als ein Beispiel der Wirkung der Imponderabilien anzuführen, im Vergleiche mit den Ponderabilien. Statt nämlich künftig auf eine Platte zu schreiben: „Gezeichnet von Landseer und gravirt von Cousins", wird es heissen müssen: „Gezeichnet von *Licht* und gravirt von *Elektricität*."

XXXVIII.

Ueber den Ausdehnungscoëfficienten der Gase.

Von

V. REGNAULT.

(Gelesen in der Pariser Acad. der Wissenschaften d. 13. Dec. 1841.)

(Compt. rend. XIII. p. 1077.)

Der Ausdehnungscoëfficient der Gasarten, welcher seit langer Zeit von den Physikern angenommen war, wurde durch die Untersuchungen, welche Hr. Rudberg vor einigen Jahren hierüber anstellte, zweifelhaft. Dieser geschickte Physiker zeigte, dass der Coëfficient 0,375 zu hoch sei und dass er ungefähr um $^1/_{87}$ vermindert werden müsste. Das Mittel seiner Versuche stellt den Coëfficienten auf 0,3646 fest.

Es schien mir, als seien neue Versuche nothwendig, um die Frage zu entscheiden, und ich habe nicht gezögert, mich denselben zu widmen, überzeugt, dass diese Versuche der Wissenschaft nützlich sein würden, selbst wenn sie zu nichts Anderem führen sollten, als zu einer einfachen und völligen Bestätigung der Rudberg'schen Resultate.

Die Versuche, deren Details ich hier übergehe, sind auf vier verschiedene Arten angestellt. Die Verfahrungsweisen, welche mir die erste und dritte Reihe geliefert haben, sind fast dieselben, welche Rudberg befolgt hat. Ich habe in ihnen Fehlerquellen entdeckt, welche ich anfangs nur mit vieler Mühe

gehen konnte und welche höchst wahrscheinlich Einfluss auf Versuche dieses Physikers gehabt haben und ihm constant e zu niedrige Zahl lieferten.

Coëfficienten, gefunden in den vier Versuchsreihen für trockne Luft.

1. Reihe.
0,36556
0,36624
0,36659
0,36579
0,36660
0,36549
0,36673
0,36634
0,36689
0,36610
0,36671
0,36591
0,36641
0,36673
5,12809

$\frac{5,12809}{14}$ Mittel = 0,36629.

2. Reihe, Apparat mit einer grossen Kugel.
0,36645
0,36629
0,36593
0,36610
0,36584
0,36590
0,36615
0,36591
0,36708
0,36696
0,36633
0,36708
0,36650
0,36615
0,36594
0,36660
0,36666
0,36614
6,59401

$\frac{6,59401}{18}$ Mittel = 0,36633.

3. Reihe.
0,36688
0,36688
0,36612
0,36643
0,36626
0,36651
0,36649
0,36672
0,36714
0,36714
0,36730
0,36747
4,40134

$\frac{4,40134}{12}$ Mittel = 0,36678.

4. Reihe, Pressionsapparat.
0,36592
0,36682
0,36710
0,36674
0,36662
0,36580
2,19900

$\frac{2,19900}{6}$ Mittel = 0,36665.

Man sieht, dass das allgemeine Mittel aller dieser Versuche ungefähr 0,3665 ist.

Ich wollte nun erfahren, ob alle Gasarten wirklich ganz genau denselben Ausdehnungscoëfficienten zeigten. Meine bisherigen Versuche betrafen nur die Kohlensäure und den Wasserstoff. Sie zeigen, dass die Kohlensäure einen Ausdehnungscoëfficienten besitzt, der merklich grösser ist als der der atmosphärischen Luft zwischen 0° und 100°. Ich fand:

Kohlensäure.

Apparat No. 2.	Apparat No. 4.
0,36844	0,36831
0,36981	0,36857
0,36913	0,36846
0,36848	0,36866

$\frac{1,47586}{4}$ Mittel = 0,36896. $\frac{1,47400}{4}$ Mittel = 0,36850.

Ueber die anderen Gasarten setze ich meine Versuche fort *).

XXXIX.

Ueber die Zusammensetzung des Leuchtgases, welches durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol erzeugt wird.

Von

Dr. A. VOGEL jun., in München.

Zum Bedarf chemischer Vorträge verschafft man sich das Kohlenwasserstoffgas gewöhnlich durch Erhitzen eines Gemenges von Alkohol und Schwefelsäure, indem man es auf diese Weise schneller und reiner erhält als aus bituminösen Steinkohlen und durch Erhitzen sowohl fetter als harziger Substanzen.

Nach einer Angabe von John Davy **) soll das aus Alkohol und concentrirter Schwefelsäure entstandene Kohlenwas-

---

*) Vgl. Magnus's Untersuchung über denselben Gegenstand, S. 170 dieses Bandes.

**) S. *Edinburgh Journal of Science. No. 5. VI. 44.*

serstoffgas immer 10 p. C. und darüber Kohlenoxydgas beigemengt enthalten, eine Behauptung, welche nach der Meinung von Berzelius *) näher geprüft zu werden verdient.

Der von Berzelius ausgesprochene Zweifel war mir Motiv, mich zu bemühen, über den Gehalt des Kohlenoxydgases im ölbildenden Gase wo möglich Aufklärung zu erhalten, und veranlasste mich in dieser Absicht zu folgenden Versuchen.

Ein Gemenge aus 4 Unzen concentrirter Schwefelsäure mit 1 Unze Alkohol von 0,8 spec. Gew. wurde, um das Leuchtgas darzustellen, in einem Kolben, welcher mit einer Entbindungsröhre versehen war, erhitzt. Sowie die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol anfing, fractionirte ich die sich entwickelnden Gasarten und fing sie nach und nach auf in 15 verschiedenen Glocken von gleichem Durchmesser. Jede der Glocken fasste 24 Unzen oder $^3/_4$ Litre Wasser, woraus sich ergiebt, dass die ganze Quantität des aus obigem Gemenge entwickelten Gases $11^1/_4$ Liter beträgt.

Was ich schon früher bei jedesmaliger Darstellung dieses Gases zu beobachten Gelegenheit hatte, dass nämlich die zuletzt übergegangenen Quantitäten stets mit mehr blauer als gelber Flamme brannten, war bei diesem Versuche besonders deutlich wahrzunehmen. Während das in den ersteren Glocken von No. 1 bis No. 10 aufgefangene Oelgas mit lebhaft gelber, sehr leuchtender Flamme brannte, ohne einen Schein von blauem Lichte, zeigte das später erzeugte Gas beim Verbrennen eine bläuliche Farbe, welche Erscheinung in den späteren Glocken immer zunahm, so dass die in den letzten 3 Glocken enthaltene Menge Gas ganz wie reines Kohlenoxydgas brannte.

Die Untersuchung zeigte, dass das Gas aus jeder Glocke, selbst dasjenige aus No. 1 und 2 nicht ausgenommen, kohlensaures Gas enthielt, dessen Quantität in den folgenden Glocken noch bedeutend zunahm. Durch Waschen mit Wasser kann die Kohlensäure nach und nach gänzlich getrennt werden **).

---

*) S. Berzelius's Jahresbericht. Bd. XII. S. 69.

**) Wenn man das Gas aus der ersten Glocke unmittelbar nach seiner Entwickelung untersucht, so findet sich, dass es noch Dämpfe von zum Theil zersetztem Alkohol enthält, was aber nicht mehr der Fall ist, wenn das Gas 24 Stunden mit kaltem Wasser in Berührung gestanden.

Die letzten 3 Glocken enthielten fast gar kein Kohlenwasserstoffgas mehr, sondern grössentheils Kohlenoxydgas, viel kohlensaures und etwas schwefligsaures Gas, welche beiden letzteren Gasarten durch Kalkwasser oder eine schwache Kalilösung davon getrennt werden müssen; besonders erst nach dieser Abscheidung brennt das gereinigte Gas mit schöner blauer Flamme.

Um zu sehen, ob das in den ersten Glocken von No. 1 bis No. 5 aufgefangene Gas, bei dessen Verbrennen sich keine blaue Farbe wahrnehmen liess, dessenungeachtet nicht schon etwas Kohlenoxydgas enthalte, wurden damit folgende Versuche angestellt.

1 Vol. des erhaltenen Kohlenwasserstoffgases aus den ersten 5 Glocken wurde schnell mit 1½ Vol. Chlorgas vermengt *) und die dieses Gemenge enthaltenden Glocken mit schwarzem Papier umgeben, um zu verhindern, dass durch die Einwirkung des Tageslichtes nicht etwas Kohlenoxydgas in *Phosgengas* verwandelt werde.

Nachdem die beiden Gasarten, durch Wasser gesperrt und gegen das Tageslicht geschützt, 24 Stunden mit einander in Berührung gestanden hatten und das überschüssige Chlorgas durch Schütteln mit Wasser aufgelöst war, blieb keine Spur von Kohlenoxydgas zurück, sondern die ganze Menge des untersuchten Leuchtgases war absorbirt.

Es ist also mit Sicherheit anzunehmen, dass sich während des ersten Drittels der Operation ganz reines Oelgas bildet, indem durch Vermengen mit Chlorgas kein Rückstand bleibt.

Im zweiten Drittel der Operation wird schon eine geringe Menge von Kohlenoxydgas gebildet. Das Gas aus den Glocken von No. 6 bis No. 10 wurde nämlich wie oben mit dem angegebenen Volumen Chlorgas vermengt und während 24 Stunden an einem dunkeln Orte aufbewahrt. Es blieb in allen Glocken ein Rückstand, welcher mit einer blauen, nicht leuchtenden Flamme brannte. Die Quantität des beigemengten Koh-

*) Da der Versuch über Wasser angestellt wurde, so habe ich der Vorsicht halber 1½ Vol. Chlorgas angewandt, um in keinem Falle durch eine unzureichende Menge eine Ungenauigkeit zu veranlassen.

lenoxydgases ist indessen doch nicht so gross, dass es auf die Leuchtungsfähigkeit des Gases einen merklichen Einfluss haben sollte, und man kann ohne Nachtheil auch das zweite Drittel des Gases auffangen, wenn man zu Vorlesungen davon Gebrauch machen will, wo es sich nur darum handelt, die Charaktere des Leuchtgases darzuthun.

Bei der eilften Glocke, also im Anfange des letzten Drittels der Operation, fand sich bei der Untersuchung, dass die Menge des Leuchtgases auf eine auffallende Weise abgenommen, so wie die des Kohlenoxydgases bedeutend zugenommen hatte. Letzteres Gas wird, so wie das kohlensaure Gas, in den folgenden Glocken immer mehr vorherrschend, und die Bildung des Leuchtgases hatte in dieser dritten Periode der Operation gänzlich aufgehört, und in den letzten Glocken war keine Spur von diesem Gase mehr vorhanden.

Es darf also das zuletzt erhaltene Gas mit den beiden ersten Dritteln nicht vermengt werden, wenn man das Leuchtgas einigermaassen im Zustande der Reinheit darzustellen die Absicht hat. Nach obigen Ergebnissen sind wir also berechtigt, anzunehmen, dass das erste Drittel, nämlich 3¾ Liter, sich als ganz reines Leuchtgas verhält, vorzüglich dann, wenn es 24 Stunden über Wasser gestanden oder mit einer alkalischen Flüssigkeit geschüttelt worden ist, dass ferner das zweite Drittel des erhaltenen Leuchtgases durch eine geringe Menge von Kohlenoxydgas verunreinigt ist, welche aber nicht 4 p. C. überschreitet, dass endlich die letzten 3¾ Liter des zu Ende der Operation aufgefangenen Gases grösstentheils aus Kohlenoxydgas und kohlensaurem Gas bestehen.

Wenn John Davy den Gehalt des Kohlenoxydgases im Leuchtgase zu 10 p. C. bestimmt, so ist diese Angabe nur daraus zu erklären, dass derselbe die ganze und vermengte Quantität des erhaltenen Gases zu seinen Versuchen anwandte, ohne die erst gebildeten Mengen von den letzteren zu trennen, in welchem Falle gegen die Richtigkeit der Behauptung keine Einwendung zu machen ist. Denn wenn auch im ersten Theile der Operation sich reines Leuchtgas entwickelt, so ist doch klar, dass durch die längere Fortsetzung der Operation das Leuchtgas durch Kohlenoxydgas bedeutend verunreinigt werden

muss, indem sich zuletzt statt des Oelgases allein Kohlenoxydgas bildet.

Der von Berzelius ausgesprochene Zweifel findet daher in den mitgetheilten Versuchen seine volle Bestätigung, indem durch Auffangen des Gases in kleineren Quantitäten und Trennung der ersten Portionen von den letzteren man im Stande ist, sich aus einem Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure ein von Kohlenoxydgas vollkommen reines Leuchtgas zu verschaffen.

Dass in dem letzten Drittel der aufgefangenen Gasarten fast gar kein Leuchtgas mehr enthalten war, rührt wohl vorzüglich daher, weil zu Ende der Operation aus dem Alkohol schon Kohle in Pulverform ausgeschieden ist, welche nun durch die Einwirkung der Schwefelsäure kohlensaures, schwefligsaures und Kohlenoxydgas bildet. Die Bildung des letzten Gases ist hauptsächlich einer Zersetzung der entstandenen Schwefelweinsäure zuzuschreiben.

Es ergiebt sich aus den angeführten Versuchen:

1) dass sich aus einem Gemenge von 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol ganz reines, von Kohlenoxydgas freies Leuchtgas darstellen lässt;

2) dass sich nur das erste Drittel der erhaltenen Gasarten in diesem Zustande der vollkommensten Reinheit befindet;

3) dass das zweite Drittel der sich entwickelnden Gasarten zwar schon eine geringe Menge von Kohlenoxydgas enthält, welches aber doch auf die Leuchtungsfähigkeit keine merklichen Nachtheile hervorbringt;

4) dass in den Gasarten, welche sich während der letzten Periode der Operation entwickeln, kein Leuchtgas mehr vorhanden ist, sondern dass diese aus Kohlenoxydgas, kohlensaurem und schwefligsaurem Gase bestehen, welche beiden letzteren durch alkalische Substanzen vom erstern leicht zu trennen sind.

XL.

Bericht über mehrere Abhandlungen in Betreff der Anwendung des Marsh'schen Verfahrens bei den Untersuchungen der gerichtlichen Medicin.

Von

V. REGNAULT.

(Vorgelesen in der Pariser Academie der Wissenschaften im Namen einer aus Thénard, Dumas und Boussingault bestehenden Commission.)

(Im Auszuge aus d. *Bibliothèque univers. de Genève. No. 66. Juin 1841. p. 389.*)

Man kennt allgemein das durch seine Genauigkeit und seine Einfachheit merkwürdige Verfahren, welches Jacob Marsh vorgeschlagen hat, um sehr geringe Mengen von Arsenik zu entdecken. Dieses Verfahren wurde in Frankreich schnell eingeführt und vervollkommnet, wo man Alles, was in Bezug auf die gerichtliche Medicin steht, mit vieler Sorgfalt untersucht und wo man den Meinungen derer, welche diese Wissenschaft betreiben, Meinungen, die sich zuweilen widersprechen und oft auf Hypothesen gegründet sind, bei gerichtlichen Entscheidungen ein zu grosses Gewicht beilegt. Mehrere Abhandlungen verschiedener Chemiker und die in den Gerichtshöfen bei einigen berüchtigten Processen vorgekommenen Erörterungen hatten die öffentliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen, so dass die Academie der Wissenschaften eine Commission aus ihren Mitgliedern, die sie am geeignetsten dazu hielt, in einer solchen Angelegenheit eine Autorität auszuüben, wählen und dieselben beauftragen zu müssen glaubte, die Sache zu untersuchen und die über die Vergiftung mit Arsenik erhobenen Streitfragen zu lösen. Wir haben vor unseren Augen den merkwürdigen Bericht, welcher die Arbeiten dieser Commission in kurzem Auszuge zusammenfasst und dessen Schlüsse angenommen wurden, und indem wir versuchen, einen ganz kurzen Auszug davon zu liefern, glauben wir die Meinung ausdrücken zu müssen, dass sie der Gesellschaft und der Justiz durch die Arbeiten, denen sie sich unterzogen hat, einen wichtigen Dienst geleistet hat. Seitdem die vermeintliche Existenz einer

gewissen Menge von Arsenik in einigen Theilen des menschlichen Körpers, besonders in fast unmerklichen Mengen in dem Muskelfleische und in grösseren Mengen in den Knochen, welche man normalen Arsenik nannte, durch einen Chemiker, dessen Ansehen unwidersprechlich gegründet ist, dem Anscheine nach ausser Zweifel gestellt worden war, seitdem ferner diese Meinung durch die ebenfalls, wie man sagt, wahrgenommene Anwesenheit des Arseniks in dem Erdreiche der Kirchhöfe bestätigt zu sein schien, herrschte bei den Criminalprocessen über Vergiftung durch Arsenik eine Art beklagenswerther Dunkelheit, welche die Entscheidung der Geschwornen dem Zufalle persönlicher Eindrücke überliess. Der Bericht, welchen wir vorlegen, hat jeden Zweifel über diesen wichtigen Punct entfernt und gezeigt, dass im normalen Zustande nicht die geringste Spur von Arsenik vorhanden ist, weder in den Knochen noch in dem Muskelfleische des Menschen, eben so wenig in der Rindfleischbrühe oder in dem Getreide, dessen Samenkörner mit arseniger Säure eingeweicht worden waren. Der in der gerichtlichen Medicin sehr bewanderte Mann, welcher die Existenz von normalem Arsenik zuerst zu erkennen glaubte, musste, als er vor den Commissairen der Academie ohne Erfolg die nämlichen Versuche wiederholte, welche ihn in Irrthum geführt hatten, anerkennen, dass er sich in dieser Hinsicht geirrt habe, und die gerichtlichen Besichtigungen bei Vergiftungen konnten nunmehr auf einem festern Boden fussen.

Ohne das Resultat der von der Commission unternommenen Untersuchungen wäre der Marsh'sche Apparat wegen seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit, statt eine nützliche Erwerbung für die gerichtliche Medicin zu sein, vielmehr eine Veranlassung zu Verlegenheiten für dieselbe geworden. Arsenikflecken fangen an, sich an den kalten Körper anzulegen, welchen man in die Flamme des Wasserstoffes bringt, den man aus einer verdächtigen Flüssigkeit entwickelt, wenn diese Flüssigkeit ein Zweimillionentheil Arsenik enthält, und charakterisiren sich mit Bestimmtheit, wenn ein Millionentheil darin vorkommt. Niemand durfte es daher wagen, bei solchen analytischen Mitteln eine Vergiftung als dargethan zu erklären, wenn man die Existenz von normalem Arsenik hätte behaupten können.

Bekanntlich besteht der Marsh'sche Apparat, welcher auf die grosse Verwandtschaft des Arseniks zum Wasserstoffe sich gründet, darin, dieses Gas aus verdächtigen Flüssigkeiten vermittelst Zinks und Schwefelsäure zu entwickeln, das Gas beim Heraustreten anzuzünden und in der Mitte der Flamme irgend einen kalten Körper auszusetzen, an welchen sich das Arsenik in Gestalt von Metallflecken absetzt. Dieses bei der Anwendung auf reine Mineralsubstanzen sehr einfache Verfahren wird schwierig anzuwenden, wenn es darauf ankommt, wie diess am gewöhnlichsten bei Vergiftungen der Fall ist, die Arseniksubstanz in Gemengen thierischer Substanzen aufzusuchen. Es bildet sich alsdann bei der Gasentwickelung ein dicker Schaum, welcher die Substanz aus dem Apparate heraustreibt. Man muss folglich in diesen Fällen die thierische Substanz zerstören, ohne einen Verlust von arseniger Säure zu veranlassen. Orfila schlug zu diesem Zwecke zwei Verfahrungsarten vor. Nach der erstern verbrennt er die organische Substanz durch Salpeter, welcher mit derselben in geringen Portionen in einen rothglühenden Tiegel geworfen wird. Der Rückstand wird getrocknet und durch Schwefelsäure zersetzt, um die Kohlensäure und die Ueberreste der schwefligen Säure zu entfernen. Nachher wird er von Neuem getrocknet und alsdann dem Marsh'schen Apparate unterworfen. Nach der zweiten verkohlt man die organischen Substanzen durch reine, fast bis zur Trockne abgedampfte Salpetersäure; die erhaltene Kohle wird mehrere Male in destillirtem Wasser gekocht und tritt an dasselbe alles Arsenik ab, welches die organische Substanz zuvor enthalten konnte. Bei diesen beiden Verfahrungsarten geht die arsenige Säure in Arseniksäure über, und obgleich die letztere der ersteren vorzuziehen ist, da sie die Anwendung einer grossen Menge von Salpetersäure erfordert und oft gegen das Ende der Operation verdriesslichen Verbrennungen aussetzt, so gaben doch die Commissaire dem von Danger und Flandin vorgeschlagenen Verfahren den Vorzug. Es besteht darin, die organische Substanz ungefähr mit $1/_{6}$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen. Die Substanz löst sich auf, nachher verkohlt sie sich, ohne sich aufzublähen. Man rührt die Masse unter fortwährendem Erhitzen um, bis die Kohle trocken ist. Man setzt alsdann eine geringe Menge von Sal-

petersäure oder von Königswasser zu, um die Löslichkeit des Arseniks zu vermehren, indem man dasselbe in Arseniksäure übergehen lässt. Die in destillirtem Wasser gekochte Kohle giebt in dem Marsh'schen Apparate niemals Schaum. Man kann nach demselben Verfahren die Organe selbst verkohlen, welche, wie Magendie vor mehreren Jahren in seinen Abhandlungen *über die Absorption des Brechweinsteines* dargethan hat, mögen die in den Körper gebrachten giftigen Substanzen noch so ätzend oder noch so reizend sein, mehr oder weniger beträchtliche Mengen davon aufnehmen und behalten können, die durch den Blutumlauf dahin gebracht wurden.

Eine andere Art von Schwierigkeiten, auf welche man bei Anwendung des Marsh'schen Apparates stösst, ist die verschiedene und in der That täuschende Natur der Flecken, welche der in den entzündeten Wasserstoffstrom gebrachte kalte Körper zeigt. So erzeugt die Anwesenheit eines Antimonsalzes in dem Marsh'schen Apparate Metallflecken, die man beim ersten Blicke mit Arsenikflecken verwechseln kann und die von Arzneien entstehen konnten, wie z. B. vom Brechweinstein, welche dem Kranken in Vergiftungsfällen gereicht worden sein könnten.

Wenn man als kalten Körper Krystallglas oder Steinzeug mit Bleiglasur anwendet, so erzeugt die Flamme des reinen Wasserstoffes durch die Reduction des Bleioxyds darauf braune Flecken, wie Coulier dargethan hat. Es ist folglich vortheilhaft, sich wirklicher Porcellangefässe zu bedienen, deren Glasur aus reinem Feldspath besteht. Endlich, wenn der Apparat in Thätigkeit ist und nichts der freien Gasentwickelung entgegensteht, so werden oft mit dem Gase Tröpfchen herausgeschleudert, welche mechanisch mit fortgerissen werden und welche nach dem Trocknen Flecken von Zinkoxysulfür bilden, die sich sehr leicht mit Arsenikflecken verwechseln lassen.

Ausser diesen Metallflecken bemerkte Orfila bei seinen Versuchen, dass bei der Einwirkung einer etwas starken Flamme auf organische Flüssigkeiten sich zuweilen am kalten Körper mehr oder weniger dunkle und ziemlich grosse braune Flecken erzeugten, die er *Fettflecken* nannte. Wenn man mit Salpetersäure verkohlte Muskeln in den Apparat bringt, so bemerkte derselbe Chemker oft andere Flecken, die bald weiss und un-

durchsichtig, bald gelb oder dunkelbraun waren und mit einem bläulichen Wiederschein glänzten und die für Arsenikflecken gehalten werden konnten. Endlich fanden Danger und Flandin, wenn sie frisches Muskelfleisch mit einem gleichen Gewicht von Salpeter zusammenrieben, nachher Schwefelsäure zusetzten und bis zum Rothglühen erhitzten, dass sich eine Substanz erzeugte, welche, wenn sie in den Marsh'schen Apparat gebracht wurde, sehr starke braune Flecken gab. Diese Substanz bestand aus schwefligsaurem und phosphorigsaurem Ammoniak, die mit einer organischen Substanz in geringer Menge gemengt waren. Ein künstliches Gemenge dieser Salze, mit einigen Tropfen von Terpentinöl in den Marsh'schen Apparat gebracht, gab ganz ähnliche Flecken. Nach diesen Chemikern zeigen nicht allein diese Flecken in ihrem Aussehen eine grosse Aehnlichkeit mit Arsenikflecken, sondern diese Aehnlichkeit findet sich auch in ihren chemischen Eigenschaften wieder, wie z. B. in dem Knoblauchgeruche, in der Löslichkeit in Salpetersäure, in dem gelben Niederschlage durch Schwefelwasserstoff, in dem ziegelrothen Niederschlage durch salpetersaures Silberoxyd. Zwar können sich diese letzteren Arten von Flecken nur erzeugen, wenn die Verkohlung unvollständig war und die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure nicht lange genug fortgesetzt wurde, um die phosphorigsauren und schwefligsauren Salze der organischen Substanzen in Schwefelsäure und Phosphorsäure umzuwandeln. Es hängt folglich immer von der Erfahrung des Chemikers ab, sie zu vermeiden. Die Commissaire der Academie haben sich auch durch directe Versuche überzeugt, dass man sie leicht durch Reagentien von den wirklichen Arsenikflecken unterscheiden kann.

Aus allen diesen Veranlassungen zu Irrthümern geht hervor, dass, wie nützlich auch der Marsh'sche Apparat in den Händen eines geschickten Chemikers sein mag, um das Vorhandensein von geringen Mengen von Arsenik darzuthun, man sich wohl in Acht nehmen muss, auf die Anwesenheit dieses Metalles in dem Apparate aus der blossen Bildung von Flecken auf dem kalten Körper zu schliessen. Man darf im Gegentheil diesen Apparat nur als ein Mittel betrachten, das in einem ausgezeichneten Grade geeignet ist, das Metall zu concentriren, um die chemischen Charaktere desselben zu untersu-

chen, und man muss Anzeigen aus Flecken, die zu wenig dick sind, um gegen chemische Reagentien empfindlich zu sein, als keine oder doch als sehr zweifelhafte betrachten.

Der Apparat, welcher den Commissairen der Academie der angemessenste schien, um ihn bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen auf Arsenik zu gebrauchen, ist eine Modification derer, welche Liebig, Berzelius und ganz neuerlich Köppelin und Kampmann von Colmar vorgeschlagen haben. Er besteht in einer Flasche mit geradem Halse und weiter Oeffnung, die mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch das eine Loch führt man bis auf den Boden der Flasche eine weite Glasröhre, und durch das andere, von kleinerem Durchmesser, nimmt man vermittelst einer gekrümmten Röhre die sich entwickelnden Gase auf. An dieser Röhre befindet sich, ein wenig über der Stelle, wo sie aus dem Gefässe heraustritt, eine Kugel, um die Flüssigkeiten zu verdichten. Darauf ist sie gebogen und communicirt mit einer andern, mit Asbest gefüllten Röhre. Eine dritte gerade und weit längere Röhre ist an dem äussersten Ende der mit Asbest gefüllten Röhre angebracht und an einem Theile ihrer Länge in Flittergold eingehüllt, worauf sie durch einen kupfernen Schirm hindurchgeht. Sie endigt sich in eine Spitze. Wenn der Apparat auf diese Weise eingerichtet ist, bringt man Zink, Wasser und Schwefelsäure in die Flasche und setzt den Kork auf. Den mit Flittergold belegten Theil der Röhre bringt man zum Rothglühen und überzeugt sich, dass sich jenseit des erhitzten Theiles kein Flecken auf der Röhre bildet. Man kann auch das Gas am ausgezogenen Ende anzünden und es mit einem kalten Körper prüfen. Ist man von der Reinheit der Reagentien gehörig überzeugt, so bringt man die verdächtige Flüssigkeit mittelst eines Trichters und der geraden Röhre in die Flasche, und wenn die Operation allzu langsam vor sich geht, so kann man auf dieselbe Weise eine neue Dosis von Schwefelsäure zusetzen.

Wenn das Gas Arsenik enthält, so setzt dieses sich in Gestalt eines Ringes jenseit des erhitzten Theils der Röhre ab. Man entzündet das Gas bei seinem Heraustreten und erhält oft noch Arsenikflecken auf porcellanenen Schalen, wenn man entweder nicht einen ziemlich langen Theil der Röhre erhitzt hat, oder wenn ihr Durchmesser zu weit war, um allen Arsenik-

wasserstoff zu zersetzen. Endlich kann man auch das Ende der Röhre in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringen, um die letzten Portionen von Arsenik zu condensiren. Diese letztere Operation ist selbst die einzige, welche Lassaigne beibehalten wissen wollte. Wirklich fällt, wenn man Arsenikwasserstoff in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd leitet, metallisches Silber nieder und es bleibt arsenige Säure in Auflösung. Man muss dessenungeachtet sich wohl in Acht nehmen, auf die Anwesenheit von Arsenik daraus zu schliessen, dass die Auflösung sich beim Durchgange des Gases trübt. Es kann sich nämlich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber bilden, was geschieht, wenn das Zink ein wenig Schwefel enthält. Die Kohlenwasserstoffe und selbst der Wasserstoff können auch allein zuweilen das Silber in metallischem Zustande fällen, wenn der Apparat der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt ist. Wenn man aber einen Niederschlag erhalten hat und die Wirkung scheint vollendet, so muss man das Niederfallen des Silbers durch ein wenig Chlorwasserstoffsäure vollends bewirken und die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampfen, welche alsdann nur arsenige Säure enthält, die man durch die gewöhnlichen Mittel erkennt. Dieses Verfahren, als Mittel, das Arsenik zu concentriren, gab vortheilhafte Resultate und gestattete, ein Fünfmillionentheil davon zu erkennen. Statt des salpetersauren Silberoxyds kann man auch eine Auflösung von Chlor oder von chlorigsaurem Kali gebrauchen.

Wenn man in der Röhre Arsenik in Gestalt eines Ringes erhalten hat, oder wenn man Flecken auf der Schale findet, so überzeugt man sich von seinen charakteristischen Eigenschaften. So kann man darthun:

1) seine Flüchtigkeit. Die der Einwirkung der Flamme des reinen Wasserstoffes unterworfenen Arsenikflecken verflüchtigen sich in einigen Augenblicken. Die Antimonflecke werden anfangs grösser und verschwinden erst nach mehreren Minuten und nachdem sie merklich blässer geworden sind;

2) seine Umwandlung in ein flüchtiges weisses Pulver von Knoblauchgeruch beim Erhitzen der geneigten und an beiden Enden offenen Röhre;

3) man behandelt die Flecken in der Wärme mit ein wenig Salpetersäure oder, noch besser, mit Königswasser, um sie

in Arseniksäure umzuwandeln, die sehr löslich in Wasser ist. Diese Flüssigkeit giebt beim Abdampfen bis zur Trockne in einer kleinen Platinschale einen ziegelrothen Niederschlag mit einigen Tropfen von der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds. Die Fettflecken geben in einem solchen Falle zeisiggelbe Niederschläge von phosphorsaurem Silberoxyd, und der Antimonrückstand bleibt unverändert zurück;

4) man kann endlich das metallische Arsenik von Neuem dadurch abscheiden, dass man in die Schale ein wenig schwarzen Fluss zusetzt, indem man die Substanz trocknet und sie in einer an dem einen Ende verschlossenen kleinen Röhre bis zum Rothglühen erhitzt. Der spiegelnde Metallring erzeugt sich in dem geraden Theile der Röhre.

Die Vereinigung aller dieser Charaktere kann allein dem erfahrenen Chemiker eine hinreichende Garantie geben und ihm gestatten, die Existenz von Arsenik in den zu untersuchenden Substanzen mit Bestimmtheit zu behaupten.

Die Commissaire der Academie der Wissenschaften wiederholten selbst alle zuvor über das Arsenik im Marsh'schen Apparate angestellten Versuche und untersuchten alle durch seine Anwendung angeregten Fragen. Das ausführliche Protokoll über diese Arbeiten nimmt in ihrem Berichte eine beträchtliche Stelle ein.

Sie suchten zuerst die äussersten Grenzen der Empfindlichkeit des Marsh'schen Apparates bei Entdeckung des Arseniks zu bestimmen. Mit Hülfe einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalte und einer Amiantröhre, um das Herausschleudern von Tröpfchen der Flüssigkeit zu verhindern, bemerkten sie zuerst schwache Arsenikflecken auf einem porcellanenen Teller, als die Flüssigkeit 3 Fünfmillionentheile Arsenik enthielt, und die Anwesenheit des Giftes charakterisirte sich mit völliger Bestimmtheit, wenn sie ein Millionentheil enthielt. Sie überzeugten sich, dass die Flecken sich eben so gut bei grosser Menge von Flüssigkeit als bei kleinen Mengen zeigen, wenn beide dieselbe Menge von Arsenik enthalten, und dass es folglich bei dem Marsh'schen Apparate vortheilhaft ist, concentrirte Flüssigkeiten anzuwenden. Die Flecken sind dann stärker, zeigen sich aber weniger lange.

Als die Commissaire statt des gewöhnlichen Marsh'-

schen Apparates den weiter oben beschriebenen, durch eine erhitzte Röhre modificirten Apparat gebrauchten, so erhielten sie einen merklichen Arsenikring bei einer Flüssigkeit, die nur ein Fünfmillionentheil davon enthielt und die beim gewöhnlichen Verfahren keine sichtbaren Flecken gab. Man überzeugte sich übrigens bei demselben modificirten Apparate, dass das Zink und die Schwefelsäure, welche sie gebrauchten, kein Arsenik enthielten, selbst wenn der Versuch bis zur völligen Auflösung des Metalles fortgesetzt wurde.

Sie wiederholten sowohl allein als auch mit Orfila die Versuche dieses Kenners der gerichtlichen Medicin, und sie haben es bestätigt, dass die Eingeweide der durch Arsenik oder die Antimonsalze vergifteten Thiere, besonders die Leber, das Herz, die Lungen, nachdem sie gehörig verkohlt worden waren, gehörig charakterisirte Flecken von Arsenik oder Antimon gaben. Das Thier brauchte blos 2 oder 3 Stunden nach Einflössen des Giftes noch gelebt zu haben.

Die Commissaire widmeten, wie wir bereits im Anfange dieses Berichtes angegeben haben, ihre ganze Aufmerksamkeit den Versuchen, welche in der Absicht angestellt worden waren, die vermeintliche Existenz von normalem Arsenik bei dem Menschen darzuthun. Sie fanden nicht die geringste Spur davon in dem entweder durch Salpetersäure oder Schwefelsäure verkohlten Muskelfleische. Sie konnten nicht den geringsten Fleck davon aus den am freien Feuer geglühten Knochen erhalten. Da sie glaubten, dass sich das Arsenik durch die Wärme verflüchtigt haben könnte, so behandelten sie Knochen mit reiner Chlorwasserstoffsäure, zersetzten nachher das Kalksalz durch Schwefelsäure, trockneten es, lösten es wieder in siedendem Wasser auf, und die im Marsh'schen Apparate probirte Flüssigkeit gab kein Arsenik. Eben so verhielt es sich mit der Gallerte derselben Knochen, die entweder durch Schwefelsäure verkohlt oder mit den beiden Flüssigkeiten vereinigt worden war. Menschenknochen, welche in einer bis zum Weissglühen erhitzten und mit Röhre und Recipienten versehenen Retorte destillirt worden waren, die alle Producte nach Danger's und Flandin's Verfahren zu sammeln gestatteten, zeigten in dem Marsh'schen Apparate, worin man die Flüssigkeit vereinigt

hatte, welche vom Kochen jedes dieser Producte in destillirtem Wasser herrührten, nicht den geringsten Fleck.

Dasselbe negative Resultat wurde mit Rindsbrühe und Getreide oder anderen Körnern erhalten, deren Samen mit arseniger Säure gequellt worden war.

Diess sind kürzlich die wichtigen Resultate der mit Gewissenhaftigkeit vorgenommenen Arbeiten, denen die Commission der Academie der Wissenschaften sich widmete. Aus ihnen kann man mit den Commissairen schliessen, dass das mit den in ihrem Berichte angegebenen Vorsichtsmaassregeln angewandte Marsh'sche Verfahren die Forderungen der gerichtlich-medicinischen Untersuchungen befriedigt, bei denen die zu entdeckende Menge von Arsenik fast immer weit grösser ist, als die Empfindlichkeit des Mittels zur Aufsuchung darzuthun gestattete. Aber, man merke es sich wohl, statt sich auf die Erzeugung von Flecken zu beschränken, welche das Aussehen von Arsenik haben, muss der Kenner sich durch Anwendung von geeigneten Reagentien überzeugen, dass sie wirklich durch Arsenik erzeugt sind. Die Commissaire fügen hinzu, dass bei der grössern Anzahl von Vergiftungsfällen die Untersuchung der ausgebrochenen Substanzen oder der im Verdauungscanal zurückgebliebenen hinreicht, um den erfahrenen Chemiker von der Anwesenheit des Giftes zu überzeugen, und dass er der Verkohlung der Organe nur in den Fällen sich überlassen darf, wo die ersten Versuche ohne Erfolg gewesen sind, oder bei den sehr seltenen, worin die vermutheten Umstände der Vergiftung ihm die Nothwendigkeit dazu vorschreiben.

Nachschrift.

Die *Compt. rend. 12. Juillet 1841. p. 56* enthalten folgende Notiz.

Hr. Regnault lenkte die Aufmerksamkeit der Academie auf die Discussion, welche nach Lesung des Berichtes der Commission für Anwendung des Marsh'schen Apparates in der Sitzung am 14. Juni eintrat. Mehrere Mitglieder machten Bemerkungen über diesen Vortrag; Hr. Magendie legte die seinigen in den *Comptes rendus* nieder.

Hrn. Magendie's Note schliesst mit einem Satze, der in der Sitzung nicht ausgesprochen wurde und über welchen die Commission einige Aufklärung zu fordern für ihre Pflicht hält. Dieser Satz ist folgender:

„Was die Methode betrifft, nach welcher man mit Hülfe „sehr delicater Mittel von schwieriger Anwendung die Anwe„senheit von Stoffen nachsucht, welche in die Gewebe gedrun„gen sind, um Schlüsse daraus zu ziehen, welche in der ge„richtlichen Medicin Anwendung finden, so glaubt Hr. Ma„gendie, dass diese Art der Untersuchung, bei welcher leicht „die gewandtesten Leute sich irren können, die grössten In„convenienzen mit sich bringt und leicht verderbliche Irrthümer „in die Entscheidungen der Gerichte verflechten kann."

Da nun diese Bemerkung des Hrn. Magendie im Widerspruche mit einigen Schlüssen des Berichtes zu stehen scheint, so meint die Commission, dass sie Hrn. Magendie bitten darf, seine Meinung weiter darzulegen, damit dieselbe nicht in der Folge einer Deutung unterliege, welche er selbst ihr niemals geben wollte.

Hr. Magendie antwortet:

„Ich beeile mich, zu erklären, dass, wenn der fragliche Satz in Opposition zu den so einsichtigen Schlüssen des Berichtes zu stehen scheinen sollte, derselbe meine Meinung nicht genau ausgedrückt hat."

„Aber es liegt nichts daran, denn der Bericht selbst spricht von *bedeutenden Missgriffen, welche geschehen könnten, wenn der Sachverständige gewisse Bestätigungen des Resultates versäumte,* und deutet auf den *Irrthum, in welchen die Chemiker schon gefallen sind, da sie die Gegenwart von Arsenik in Knochen und Muskelfleisch im normalen Zustande angaben.* Nun aber habe ich nichts Anderes als diess sagen wollen. Ich habe auf bedeutende Irrthümer hingewiesen, die ihrer Natur nach Einfluss auf die Entscheidungen einer Jury haben würden. Ich stimme daher mit meinen ehrenwerthen Collegen überein und mein Satz dient nur zur Stütze ihrer Behauptungen."

„Jedenfalls will ich diesen Zufall benutzen, um mit grösserem Nachdruck, als ich es in meiner Note gethan habe, auf die vor der Academie erhobene Frage zu dringen."

„Ohne Zweifel besitzt die Chemie bei der Vollkommenheit

ihrer Analysen heut zu Tage die Mittel, um Spuren von giftigen Stoffen, die durch Verbrechen oder Zufall in den menschlichen Körper gekommen sind, aufzufinden; aber um bei einer solchen Untersuchung bis zur physischen Gewissheit zu kommen, wird man das Gift isoliren und vollkommen kenntlich müssen machen können. Folglich muss die Analyse von einem Chemiker angestellt werden, der einem jeden, dem Gericht wie dem Publicum, Vertrauen einflösst. Aber was geschieht statt dessen? Versuche dieser Art werden Aerzten und Pharmaceuten überlassen, die, wenn auch sonst wohl unterrichtet, doch die unter solchen Umständen unerlässlichen Kenntnisse des analytischen Verfahrens nicht besitzen. Oder auch sind diese Leute wirklich Chemiker, die aber in Wahrheit zu solchen Untersuchungen nicht die sorgfältige Genauigkeit und die Kenntniss des gegenwärtigen Zustandes der Wissenschaft mitbringen."

„Hier, wie bei allen experimentellen Studien, ist das hauptsächlichste Erforderniss die Gewandtheit, welche allein in den Stand setzt, alle Fehlerquellen wahrzunehmen und zu beseitigen. Und wer besitzt diese Uebung? Die wahren Chemiker, die in den Laboratorien leben und durch ihre scharfsinnigen Arbeiten die Geheimnisse der Natur enthüllt haben und noch täglich enthüllen. Diesen allein kommt es zu, die Gerechtigkeit in den, Gott Lob, seltenen Fällen zu unterstützen, wo es nöthig ist, ein Gift bis tief in unsere Organe hinein zu verfolgen. Jeder andere Sachverständige wird, wie man wenigstens fürchten darf, statt Licht in die wichtigen Fragen zu bringen, von denen Menschenleben abhängt, nur Unsicherheit und Dunkel hineinschaffen und so das Urtheil irre leiten."

Hr. Regnault deutet darauf hin, dass, wenn die Commission durch zahlreiche Versuche gezeigt hat, dass das Verfahren von Marsh, wenn es mit den angegebenen Vorsichtsmaassregeln gebraucht wird, mit völliger Gewissheit die Gegenwart von sehr kleinen Arsenikmengen nachweisen könne, sie nicht sagen wollte, dass diess Verfahren ungeschickten Händen überlassen werden dürfe. Die neuen Methoden, so wie die alten, fordern, um genügende Garantie zu leisten, geübte Hände. Die Commission stimmt in diesem Betracht so sehr mit Hrn. Magendie überein, dass sie sogar forderte, dass in keinem Falle der Untersucher die physikalischen Eigenschaften der

Flecken vernachlässigen solle. Sie hat sogar in den gegebenen Instructionen genau die Methode der Flecken vorgeschrieben, sie wollte, dass der Untersuchende in die Hände der Gerechtigkeit als Ueberzeugendes das Arsenik mit allen seinen Eigenschaften liefern solle.

In den Augen der Commission ist der Apparat von Marsh, blos als Mittel, die Flecken hervorzubringen, werthlos; aber als Mittel, das Arsenik auf einen Punct zu bringen, um seine Charaktere in der Folge auszumitteln, ist er ein sehr wichtiger und sicherer Apparat, den man empfehlen muss und den sie daher mit vollem Vertrauen den Chemikern für die delicatesten Fälle empfehlen kann.

XLI.

Untersuchung zweier Abänderungen hydraulischen Kalksteines aus der Nähe von Colchester (Essex) in England.

Vom

Prof. C. KERSTEN in Freiberg.

Aus diesen beiden Kalksteinen, welche als Geschiebe in Thonlagern vorkommen, soll durch langsames schwaches Calciniren die beste Sorte des in dem Handel unter dem Namen englischer, römischer, auch Parker Cement vorkommenden hydraulichen Kalkes in England dargestellt werden.

Die eine Abänderung dieses Kalksteines hat eine gelblichgraue Farbe, flachmuscheligen Bruch, ist weicher als gemeiner Kalkstein, feinkörnig, auf dem Bruche matt und von 2,46 spec. Gewicht.

Das Pulver ist blass gelblich-grau.

Durch schwaches Glühen wird dieser Kalkstein etwas dunkler und, als Pulver mit Wasser angerührt, nach wenigen Stunden sehr fest. Wird er sehr stark geglüht, so erleidet er eine unvollkommene Schmelzung und gelatinirt dann sehr stark mit Säuren.

Bei der Behandlung dieses Kalksteines mit Chlorwasserstoffsäure, wobei ein starkes Aufbrausen stattfindet, ist ein un-

angenehmer bituminöser Geruch wahrzunehmen. Der hierbei zurückbleibende Kieselthon enthält geringe Mengen in Kalilauge auflöslicher freier Kieselerde, etwas Eisenoxyd und, wie besondere Versuche zeigten, Spuren von Kali und Titansäure. Letztere Substanz ist auch von Fuchs in dem Mergel aus der Gegend von London gefunden worden.

100 Th. dieses Kalksteines wurden zerlegt in:

67,50 kohlensauren Kalk,
22,10 Kieselthon, { 14,40 Kieselerde, 7,70 Thonerde, etwas eisenoxydhaltig,
4,60 kohlensaures Eisenoxydul,
2,30 kohlensaure Talkerde,
0,67 kohlensaures Manganoxydul,
1,10 Kieselerde (ungebunden),
0,20 Bitumen und Wasser,
Spur Kali und Titansäure
98,47.

Die *andere* Abänderung hydraulischen Kalksteines hat eine dunklere Farbe als die beschriebene, flachmuscheligen Bruch, ist ebenfalls weniger hart als gemeiner Kalkstein, feinkörnig, matt, von 2,47 spec. Gew. und giebt ein schmuzig-gelbes Pulver.

Auch dieser Kalkstein verglast bei heftigem Glühen und gelatinirt dann stark mit Säuren. Bei der Auflösung entwickelt sich ebenfalls ein bituminöser Geruch.

100 Th. dieses Kalksteines wurden zerlegt in:

68,70 kohlensauren Kalk,
21,40 Kieselthon, { 12,8 Kieselerde, 8,6 Thonerde, mit etwas Eisenoxyd,
3,80 kohlensaures Eisenoxydul,
2,41 kohlensaure Talkerde,
0,71 kohlensaures Manganoxydul,
1,30 Kieselerde (ungebunden),
0,40 Bitumen und Wasser,
Spur Kali und Titansäure
98,72.

Phosphorsaure Kalkerde, welche von Fuchs und Kaiser in einigen hydraulischen Kalksteinen gefunden worden ist, war in den untersuchten Kalksteinen *nicht* enthalten.

Beide hydraulische Kalksteine haben demnach eine sehr

ähnliche Zusammensetzung; der Thon ist darin sehr innig mit dem kohlensauren Kalke gemengt und enthält in seiner Mischung bedeutend mehr gebundene Kieselerde als Thonerde, überdiess auch noch eine kleine Menge ungebundene, in Kalilauge auflösliche Kieselerde.

Anhangsweise theile ich die Analysen einiger Kalkmergel aus der Umgegend von Freiberg mit. Da diese in ihrer Mischung Aehnlichkeit mit den untersuchten englischen Kalkmergeln haben, so wäre es vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass man daraus durch schwaches vorsichtiges Brennen und nachheriges sorgfältiges Auslesen aller zu stark gebrannten gefritteten Stücke einen brauchbaren hydraulischen Mörtel bereiten könnte, wie sich denn auch schon der Steinbacher Kalkstein als ein solcher bewährt hat.

	Kalkmergel von Blankenstein.	Kalkmergel von Helbigsdorf.	Kalkmergel von Steinbach.
Kohlensaure Kalkerde mit kleinen Mengen von kohlens. Eisenoxydul u. kohlens. Talkerde	83,40	79,10	82,12
Kieselthon	13,97	19,14	16,64
Eisenoxyd	1,72	1,70	1,20
Manganoxyd	0,91	0,06	0,04
Talkerde	Spur	Spur	Spur
	100,00	100,00	100,00.

Literatur.

Lehrbuch der Chemie. Zum Gebrauche bei seinen Vorlesungen und zum Selbstunterricht entworfen von F. P. Dulk, Prof. d. Chemie zu Königsberg etc. 2. verb. Aufl. 1. Theil. Chemie der unorgan. Körper. Berlin, bei Rücker u. Püchler. 1842.

Versuch einer neuen Erklärungsweise der elektr. Erscheinungen. Von Dr. H. Reinsch. Nürnb., bei Bauer u. Raspe. 1841. 8. 120 S.

Technisches Wörterbuch oder Handbuch der Gewerbkunde. Bearb. nach A. Ure's *Dictionary of arts, manufactures and mines* von K. Karmarsch u. Dr. F. Heeren. Mit über 1200 in den Text gedruckten Abbildungen. 1. Lfrg. Prag 1841. Verlag von G. Haase u. Söhne.

Das Neueste und Wissenswertheste aus der Waarenkunde seit den letzten 8 Jahren. In alphabet. Ordnung dargestellt von C. G. Flügel, Lehrer an d. öffentl. Handelslehranstalt etc. zu Leipzig. A. u. d. Titel:

J. C. Schedel's vollst. allgem. Waarenlexicon etc. 5. Aufl. Herausgegeben von O. L. Erdmann. Ergänzungsheft, von C. G. Flügel bearb. Leipz. 1842. Verlag der J. C. Hinrichs'schen Buchhandlung.

Handbuch der Pharmacie. Von P. L. Geiger. 1. Bd. 5. Aufl., neu bearb. von J. Liebig. 7. Lfrg. Heidelberg 1841, bei C. F. Winter. Wien, bei C. Gerold.

(Der Umschlag giebt folgende erfreuliche Notiz: Wir können die *baldigste* Nachlieferung der 8. *(Schluss-) Lieferung* zusagen. Dieselbe wird das Ende des Textes, ein systematisches Inhaltsverzeichniss, ein alphabet. Register zum 1. Bande u. einige Tafeln enthalten.)

Lehrbuch der Stöchiometrie. Ein Leitfaden zur Kenntniss und Anwendung der Lehre von den bestimmten chemischen Proportionen. Von Dr. H. Buff, ordentl. Prof. d. Physik a. d. Universität zu Giessen. 2. Aufl. Nürnberg, bei Schrag. 1842.

Pelouze (père), Traité methodique de la fabrication du coke et du charbon de tourbe. 8. Paris. 6 Fr.

Anleitung zum Unterricht in der qualitativen chem. Analyse. Von Dr. E. Leyde, o. Lehrer am Berliner Gymnasium zum grauen Kloster. 2. Ausg., verm. durch eine Anleit. zur Uebung in der gerichtlich-chemischen Analyse. Berlin, Posen und Bromberg. E. S. Mittler. 1832.

Lehrbuch der Physik, nach dem gegenwärtigen Standpuncte dieser Wissenschaft bearbeitet, zum Gebrauche bei Vorlesungen auf höheren Gymnasien und mit besonderer Berücksichtigung für Militärbildungsanstalten. Von C. F. Peschel, Hauptmann u. Lehrer der Kriegs- u. Naturwissenschaften an d. K. S. Militärbildungsanstalt. 1. Abth. Physik der wägbaren Stoffe. Mit 5 Steindrucktafeln u. 15 Tabellen. Dresden u. Leipzig, in der Arnold'schen Buchhandl. 1842.

Handbuch der angewandten medicinischen Chemie, nach dem neuesten Standpuncte der Wissenschaft und nach zahlreichen eigenen Untersuchungen bearbeitet von Dr. J. Franz Simon. 1. Theil. Medicinisch-analytische Chemie. A. u. d. Titel:

Medicinisch-analytische Chemie oder Chemie der näheren Bestandtheile des thierischen Körpers. Von J. F. Simon. Mit 1 Kupfertafel. Berlin 1840. Albert Förstner. 8. 526 S.

Handbuch der angewandten medicinischen Chemie etc. 2. Bd. 1. Heft.

XLII.

Chemische Untersuchungen über die Harze.

Von

H. DEVILLE.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Oct. 1841. p. 151.*)

Erste Abhandlung.

Seit einigen Jahren haben sich die Chemiker mit vieler Aufmerksamkeit mit den ätherischen Oelen der Pflanzen beschäftigt. Diese Studien haben auf äusserst interessante Resultate geleitet, und eins der hauptsächlichsten war, dass man einige dieser so verschiedenen Substanzen in verschiedene Gruppen reihen konnte, wenn man von der Analogie der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften ausging. Eben so bemerkte man, dass es unter den ätherischen Oelen eine grosse Anzahl giebt, welche aus denselben Elementen besteht, und dass diese Isomerie meistens eine vollkommene Aehnlichkeit bei den Reactionen veranlasst, welche diese Körper zeigen.

Nun sieht man aber beim ersten Blicke, dass zwischen den Harzen und den ätherischen Oelen eine nothwendige und selbst ziemlich enge Verwandtschaft stattfindet. Da letztere in vielen Fällen in der Natur mit den Harzen gemengt vorkommen, so musste man annehmen, dass der Einfluss der Atmosphäre auf die oft an Wasserstoff und Kohlenstoff reichen flüssigen Körper mit der Zeit eine starke Einwirkung in der Art hervorgebracht habe, dass sie zuweilen vollständig durch eine Oxydation oder eine Verwandlung in Hydrate zu festen Körpern umgeändert wurden.

Obgleich bis jetzt diese Reaction, die meistens sehr complicirt ist, auf eine befriedigende Weise nicht hat untersucht werden können, so kann man doch, glaube ich, annehmen, dass alle Bestandtheile des Harzes in einem verschiedenen Zustande in dem ursprünglichen ätherischen Oele existirt haben, obwohl letzteres in gewissen Arten (z. B. in der Benzoë) gänzlich fehlen kann, wobei blos erfordert wird, dass man bei den ätherischen Oelen verschiedene Grade von Veränderlichkeit annimmt. Was die verharzende Ursache selbst betrifft, so ist sie, glaube ich, durchaus nicht einfach, wenn man sie im Allgemeinen be-

stimmen will. Wahrscheinlich tritt fast in allen Fällen die Lebenskraft der Pflanzen auf eine thätige Weise ein, um diese Umwandlung vermittelst der Luft und des Wassers zu bewirken, was dadurch bewiesen wird, dass die meisten Harze, welche man erhält, wenn ein sehr veränderliches ätherisches Oel lange Zeit der Wirkung der Luft ausgesetzt wird, sich beträchtlich von denen unterscheiden, welche die Lebenskraft der Pflanzen, unterstützt von demselben Agens, in sehr kurzer Zeit erzeugt.

Es folgt daher daraus, dass die zwischen den ätherischen Oelen beobachteten Analogien, bis auf einige Ausnahmen, auch bei den Harzen vorkommen müssen, und ein aufmerksames vergleichendes Studium ihrer Reactionen kann auf die Natur und den Ursprung dieser Pflanzenexcretionen Licht verbreiten.

Diess veranlasste mich, die Arbeit zu unternehmen, deren verschiedene Theile ich durchführen will, indem ich mit dem Tolubalsam beginne. Schon habe ich mich aus den mit den anderen Harzen erhaltenen Resultaten überzeugen können, dass man hier Vergleichungen anstellen und Analogien auffinden könne. Ich werde sie erst im letzten Theile meiner Arbeit anführen, wenn ich nach einander meine ganze Sorgfalt auf das Studium einiger dieser Substanzen gewandt habe.

Tolubalsam.

Die harzigen Substanzen kommen meistens in sehr verschiedenem Zustande im Handel vor. Auch ist es, wenn man sie einigen Reactionen unterwirft, angemessen, sich nicht damit zu begnügen, Versuche mit einer einzigen Varietät anzustellen, oder wenigstens, die anzugeben, die man vorgenommen hat. Beim Tolubalsam besonders sind diese Zustände nicht sehr merklich verschieden, bis auf die Festigkeit und Durchsichtigkeit, welche fast immer blos von der umgebenden Temperatur und besonders von der Menge des darin befindlichen Wassers abhängen. Wenn man jedoch viele von diesen Balsamen gesehen hat, so überzeugt man sich leicht, dass es deren mehr oder weniger völlig verharzte giebt. Ich will blos erwähnen, dass alle Varietäten mir genau dieselben Eigenschaften zeigten und mir, mit Ausnahme des Wassers, dieselben Elemente in denselben Verhältnissen zu enthalten schienen.

Toluöl.

Der Balsam enthält nur eine geringe Menge Oel, das ihm das Wasser äusserst schwierig entzieht. Um sich so viel als möglich von dieser Substanz zu verschaffen, muss man in einem Kolben viel von diesem Balsam (ungefähr 4 Th.) mit sehr wenig Wasser (3 Th.) destilliren, nachher in den Kolben nur das Wasser zurückbringen, welches sein Oel im Recipienten bereits abgegeben hat. Diese Vorsichtsmaassregel ist nützlich, weil das Wasser mehr von diesem Oele als von jedem andern auflöst und viel davon mit sich fortreisst, da die Dichtigkeit der beiden Flüssigkeiten nur sehr wenig verschieden ist. 4 Kilogr. sehr klebriger Tolubalsam gaben mir nur 8 Gr. rohes Oel.

Das auf diese Weise bereitete Toluöl ist eine complicirte Substanz. Seine Analyse weist ihm keine einfache Zusammensetzung an.

481 Milligr. Substanz gaben:

480 Mgr. Wasser,
1524 — Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

C	=	86,4
H	=	11,0
O	=	2,6
		100,0.

Folgendes sind die Grundstoffe, welche es enthält:

1) Tolen.

Das Tolen siedet bei ungefähr 170°. Man erhält es, wenn man das rohe Toluöl lange Zeit bei 160° erhält, nachher zu wiederholten Malen das Product dieser Destillation über Kalistücken rectificirt, die hinlänglich Wasser aufgenommen haben, um bei dieser Temperatur sich im Flusse erhalten zu können. Es ist vortheilhaft, ehe man es der letzten Reinigung dieser Art unterwirft, es einige Tage über Stücken von Aetzkali zu lassen. Seine Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 379 Mgr. Substanz gaben:

387 Mgr. Wasser,
1231 — Kohlensäure.

II. 255 Mgr. einer andern Bereitung gaben:

260 Wasser,
829 Kohlensäure.

III. 425,3 derselben Substanz gaben:
432 Wasser.

Diess macht in 100 Theilen:

		I.	II.	III.
C	=	88,58	88,62	—
H	=	11,35	11,30	11,25
	+	0,07	+ 0,08	
		100,00	100,00.	

Berechnet man nach der Formel $C_{24}H_{36}$, so hat man:

$$C_{24} = 88,89$$
$$H_{36} = 11,11$$
$$100,00.$$

Die geringe Menge Oel, welche der Tolubalsam giebt, gestattete mir bei Aufsuchung der Dichtigkeit des Tolendampfes, nur eine geringe Menge von Substanz anzuwenden, und die Zahl, auf welche der Versuch mich geleitet hat, ist ein wenig niedriger als die durch Berechnung gefundene, welche 5,71 beträgt und für die Formel $C_{20}H_{30}$ viel zu hoch ist.

Diese Substanz ist daher mit der von Walter im Cedernöl entdeckten, die er *Cedren* genannt hat, isomerisch. Nur die Condensation ist verschieden.

2) *Benzoësäure.*

Das Toluöl enthält eine fertig gebildete krystallisirte Substanz, denn sie zeigt sich immer bei der Rectification dieses Oeles, wenn das Tolen ganz übergegangen ist, oder setzt sich nach einigen Tagen in dem Rückstande ab, wenn man mit der Destillation bei diesem Puncte aufhörte. Diese Krystalle sind nichts Anderes als Benzoësäure, deren krystallinisches Aussehen und Zusammensetzung sie besitzen.

243,5 Substanz gaben:
114 Wasser,
615 Kohlensäure.

					Berechnung.
C	=	68,87	C_{14}	=	68,87
H	=	5,20	H_{12}	=	4,92
O	=	25,93	O_4	=	26,21
		100,00			100,00.

3) Cinnameïn.

Endlich ist nach allen diesen Substanzen die letzte, welche als Rückstand übrig bleibt, eine klebrige Substanz, welche nach Art der Fette auf Papier Flecken macht, sich zum Theil durch die Alkalien absorbiren lässt und bei einer Temperatur von wenigstens 340° in's Sieden kommt, wobei sie eine theilweise Zersetzung erleidet. Ich glaube nicht, dass man an diesen Charakteren das Cinnameïn verkennen kann, welches Frémy *) in dem Perubalsam und Tolubalsam entdeckt hat. Ich sammelte die bei der Destillation übergegangenen ersten Producte etwa bei 340—350° und analysirte sie.

I. Gegen 345° übergegangenes Product (erste Operation): 587 Substanz gaben:

403 Wasser,
1721 Kohlensäure.

II. Gegen 350° übergegangenes Product (einer zweiten Operation): 707,2 Substanz gaben:

563 Wasser,
2103 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

		I.	II.
C	=	79,96	81,12
H	=	7,62	8,83
O	=	12,42	10,05
		100,00	100,00.

Frémy hat fast dieselben Zahlen für die aus der Destillation des Cinnameïns entstehenden Producte erhalten. Ich bedaure, dass die allzu geringe Menge der kostspieligen Substanz, die ich mir verschaffen konnte, mich hinderte, diese Vergleichung noch weiter zu treiben.

Um es kurz zusammenzufassen, das Toluöl enthält 3 verschiedene Substanzen: das Tolen, die Benzoësäure und das Cinnameïn. Ich glaube jedoch nicht, dass man nur sie in dem Toluöl finden kann. In dieser Meinung werde ich dadurch bestärkt, dass man bei der Rectification des Tolens nach der Wirkung des Kali's, wenn man (was immer nothwendig ist, so-

*) S. dies. Journ. XVI. 167.

bald man das erste Product rein erhalten will) die letzten, blos gegen 180° übergegangenen Portionen besonders gesammelt hat, in diesen eine von der des Tolens ganz verschiedene Zusammensetzung findet. Folgende Analyse wird eine Idee davon geben.

242,2 Substanz gaben:

258 Wasser,
754 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

C = 84,90
H = 11,83
O = 3,27.

Diese Zusammensetzung liess mich in dem Toluöle die Existenz eines dem Cedrenhydrate, welches Walter in dem Cedernöle gefunden hat, analoges Tolenhydrat annehmen.

Ich will endlich noch bemerken, dass die Benzoësäure des Toluöles durch den Wasserdampf bei der Bereitung mechanisch mit fortgerissen worden sein konnte. Man kann auch eine dem Benzoylhydrür analoge oder mit ihm isomerische Substanz annehmen, deren Veränderung durch Absorption der Luft Benzoësäure erzeugt haben kann. Diess halte ich für richtig.

Das rohe Toluöl setzt beim Aussetzen an die Luft zuerst Benzoësäure ab und verharzt sich nachher, wobei es fast ganz fest wird.

In dem Tolubalsam präexistirende Säuren.

Der Tolubalsam enthält zwei freie Säuren, Benzoësäure und Zimmtsäure. Es ist schwierig, mit einiger Genauigkeit das relative Verhältniss zu bestimmen, in dem jede dieser Substanzen in den Balsam eingeht, weil ihre chemischen Eigenschaften einander so ähnlich sind, dass sie nur mit grosser Schwierigkeit eine Abscheidung derselben von einander gestatten. Ferner sind die atomistischen Formeln dieser Säuren nicht so entfernt von einander, dass sie in den Mengen ihrer Elemente beträchtliche Abweichungen bewirkten. Und besonders sind diese Abweichungen nicht von der Art, dass man bei der Analyse eines Gemenges von Zimmtsäure und Benzoësäure aus der hunderttheiligen Zusammensetzung dieses Gemenges mit Sicherheit auf die Mengen schliessen könnte, die es von jeder der Säuren enthält. Eben so ist es mit den Salzverbindungen. So sind

nur 40 Tausendtheile Kohlenstoff mehr in der Zimmtsäure als in der Benzoësäure, und da man bei den Analysen blos für 2—3 Tausendtheile dieses einfachen Körpers stehen kann, so sicht man, dass dieses Mittel der Bestimmung noch ziemlich roh ist.

Man kann viele Verfahrungsarten anwenden, um diese Säuren aus dem Tolubalsam auszuziehen. Ich habe deren mehrere probirt, welche mir einige Resultate gegeben haben, die ich erörtern will.

1) Ich habe sehr klebrigen und folglich noch nicht sehr verharzten Tolubalsam mit kohlensaurem Natron behandelt und die Reaction unter dem Einflusse einer Temperatur von 80—90° im Wasserbade fortgesetzt. Der Balsam löste sich nicht ganz auf, er nahm blos eine ziegelrothe Farbe an und wurde ganz fest. In die schmuzig grüngelb gefärbte Flüssigkeit brachte ich einen Ueberschuss von Chlorcalcium, welches das Harz als harzsauren Kalk und kohlensauren Kalk fällte. Diese Flüssigkeit wurde alsdann farblos, und durch Uebersättigen derselben mit Chlorwasserstoffsäure schied ich die Säure in weissen Flocken ab, welche ich sogleich sammelte und auf einem Filter wusch.

I. Auf diese Weise bei einer ersten Operation erhaltene und sehr wenig durch Harz gefärbte Säure gab mir bei der Analyse auf 275 Substanz:

137 Wasser,
696 Kohlensäure.

II. Die völlig reine Säure einer zweiten Operation gab mir auf 345 Theile:

164 Wasser,
866 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.	Benzoësäure.	
C =	69,0	68,76	C_{14} =	68,87
H =	5,5	5,25	H_{12} =	4,92
O =	25,5	25,99	O_4 =	26,21
	100,0	100,00		100,00.

2) Der Rückstand von der Behandlung des Balsams mit kohlensaurem Natron wurde in sehr verdünntem Aetzkali und auch davon nur in sehr geringer Menge aufgelöst. Die Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure in sehr grossem Ueberschusse gesättigt, mit Chlorcalcium gefällt und nach dem Abscheiden des Harzes

mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Die organische Säure wurde auf einem Filter gesammelt und gewaschen und gab mir bei der Analyse folgende Resultate.

282 Substanz gaben:

140 Wasser,

714 Kohlensäure.

			Benzoësäure.		
C	=	69,05	C_{14}	=	68,87
H	=	5,51	H_{12}	=	4,92
O	=	25,44	O_4	=	26,21
		100,00			100,00.

3) Derselbe Tolubalsam wurde in einer schwachen Kalilauge gänzlich aufgelöst, welche nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure und dem Fällen des Harzes durch Chlorwasserstoffsäure einen reichlichen Absatz einer krystallisirten Substanz gab, welche auch nur Benzoësäure ist.

287 Substanz gaben:

141 Wasser,

724 Kohlensäure.

			Benzoësäure.		
C	=	68,8	C_{14}	=	68,87
H	=	5,4	H_{12}	=	4,92
O	=	25,8	O_4	=	26,21
		100,0			100,00.

4) Wenn man warmes Wasser und Tolubalsam lange zusammenlässt, so nimmt das Wasser eine Säure auf, welche beim Erkalten niederfällt. Ganz trockner Tolubalsam, auf diese Weise behandelt, gab eine Säure, die ich durch verschiedene Krystallisationen in Wasser gereinigt habe.

Sie gab mir bei der Analyse auf 402 Substanz:

215 Wasser,

1060 Kohlensäure,

oder:

			Benzoësäure.			Zimmtsäure.		
C	=	71,86	C_{14}	=	68,87	C_{18}	=	72,9
H	=	5,71	H_{12}	=	4,92	H_{16}	=	5,4
O	=	22,43	O_4	=	26,21	O_4	=	21,7
		100,00			100,00			100,0.

Die analysirte Substanz enthält daher eine geringe Menge von Zimmtsäure.

5) Endlich erhielt Frémy bei der Behandlung des Tolubalsams mit einer weingeistigen Auflösung von Kali blos Zimmtsäure.

Um alle diese Resultate mit einander zu vereinigen, reichen folgende Bemerkungen hin:

1) dass das zimmtsaure Natron weniger löslich in Wasser ist und weniger Neigung hat, sich zu bilden, als das benzoësaure Natron. Eben so ist es auch mit den Kalisalzen;

2) dass die Zimmtsäure in der Kälte in Wasser weit weniger löslich ist als die Benzoësäure. Wenn man folglich eine warme Auflösung dieser beiden mit einander gemengten Säuren erkalten lässt, so fällt mehr von der ersten als von der zweiten nieder, was ein Mittel ist, die Zimmtsäure in den durch oft wiederholte ähnliche Reinigungen nach einander erhaltenen Absätzen immer mehr zu concentriren;

3) dass der Tolubalsam, welcher mir Zimmtsäure gab, fast fest war;

4) dass endlich das benzoësaure Kali fast unlöslich in Alkohol und sehr löslich in Wasser ist, während das zimmtsaure Kali sich in dem ersten Auflösungsmittel gut, und nicht so gut wie das benzoësaure Kali in dem zweiten Auflösungsmittel auflöst.

Wenn man jetzt annimmt, dass die Oxydation des Tolubalsams und seine Verharzung Ursachen sind, durch welche in der Substanz die Menge der Zimmtsäure vermehrt wird, so wird man leicht begreifen, dass ich in einem fast flüssigen Balsam nur wenig davon finden musste. Diese geringe Menge konnte bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron nicht bemerkt werden, welches, wie man aus dem, was ich gesagt habe, leicht schliessen kann, ein Minimum von Zimmtsäure geben muss.

Es ist nicht der Fall mit dem durch Wasser behandelten trocknen Balsam. Anfangs enthält dieser Balsam mehr Zimmtsäure, nachher muss die Reinigung mit Wasser ein Maximum von dieser Säure geben.

Endlich konnte Frémy bei der Behandlung des Tolubalsams mit weingeistigem Kali in letzterem nur eine geringe Menge von benzoësaurem Kali auflösen, das mit einer grossen Menge

von zimmtsaurem Kali gemengt war. Die auf diese Weise mit fortgerissene wenige Benzoësäure musste in dem Wasser zurückbleiben bei den verschiedenen Behandlungen, denen man die Säure unterwarf, um sie von jeder fremdartigen Substanz zu reinigen, und die letzten Spuren, wenn deren wirklich in der Zimmtsäure von Frémy enthalten waren, konnten nicht auf eine merkliche Weise die Resultate dieser Analysen ändern und sie von den Zahlen abweichen lassen, welche der Zimmtsäure zukommen.

Wenn man endlich, nachdem man Tolubalsam in verdünntem Kali aufgelöst, mit Kohlensäure gesättigt, das Harz durch Chlorcalcium und nachher die Säure des Balsams durch Chlorwasserstoffsäure gefällt hat, die warme und concentrirte weingeistige Auflösung derselben krystallisiren lässt, so setzt sich anfangs eine grosse Menge Benzoësäure in zusammengehäuften Nadeln ab, nachher Zimmtsäure in ziemlich beträchtlichen prismatischen Tafeln. Man kann diese beiden Säuren abscheiden, indem man das Krystallisirgefäss wechselt. Nachher erhält man, nachdem man die Krystalle jeder Art ausgesucht hat und sie besonders krystallisiren lässt, die Benzoësäure und die Zimmtsäure von einander abgeschieden. Bei mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man sie völlig rein. Diess ist noch das beste Mittel, um diese Abscheidung zu bewirken.

Ich stellte eine Analyse mit einer auf diese Weise erhaltenen Benzoësäure an.

400 Substanz gaben mir:

196 Wasser,
1045 Kohlensäure,

oder:	C	=	69,0
	H	=	5,4
	O	=	25,6
			100,0.

Die auf diese Weise abgeschiedene Zimmtsäure gab mir auf 550 Substanz:

277 Wasser,
1467 Kohlensäure,

oder:	C	=	72,8
	H	=	5,6
	O	=	21,4
			100,0.

Ferner gestattet die sehr leicht bestimmbare Krystallform der Zimmtsäure nicht, sie mit einer andern zu verwechseln.

Die Säuren, welche in dem Tolubalsam präexistiren, sind die Benzoësäure und die Zimmtsäure. Die erstere herrscht besonders in den durch die Verharzung wenig veränderten Balsamen vor. Später, wenn ich die Producte der trocknen Destillation des Balsams (der, dessen ich mich bediente, war gewöhnlich ziemlich flüssig) studiren werde, wird man sehen, dass diese Schlüsse sich durch die Natur und relative Menge der beiden Säuren, welche sich bei dieser Operation bilden, bestätigen.

Harz des Tolubalsams.

Diese Substanz besitzt die Eigenschaft, sich mit den Basen zu verbinden, und sie ist in Alkohol und sehr verdünntem Aetzkali vollkommen löslich. Folgendes Mittels bediente ich mich, um sie auszuziehen.

Ich löste Tolubalsam in der möglichst geringsten Menge von Kali und in vielem Wasser *) auf und sättigte die Flüssigkeit mit einem Strome von Kohlensäure. Wenn sie hinreichend verdünnt ist, so reicht dieser längere Zeit fortgesetzte Strom hin, um die Verbindung von Kali und Harz zum Theil zu trennen und einen Theil des letztern **) zu fällen. Die anfangs sehr schwarz gefärbte Balsamauflösung klärt sich alsdann ein wenig auf. Die Abscheidung des Harzes wird durch Behandlung mit Chlorcalcium vollends bewirkt. Es bilden sich kohlensaurer Kalk und harzsaurer Kalk, die beide unlöslich sind, und nach dem Filtriren eine farblose oder etwas gelbliche Flüssigkeit, welche das benzoësaure und das zimmtsaure Kali enthält. Die rosenrothe, auf dem Filter zurückbleibende Masse

*) Wenn man die Operation langsam vornimmt, so sieht man in diesem Falle und wenn der ganze Balsam verschwunden ist, einige Tropfen einer öligen Substanz obenauf schwimmen, welche nichts Anderes als der Kohlenwasserstoff des Tolnöles ist. Es ist vortheilhaft, dieselben zu entfernen, indem man sie von Fliesspapier einsaugen lässt.

**) Bei gewissen Zubereitungen mit concentrirten Flüssigkeiten fällte die Kohlensäure ein Magma, das mir ein saures harzsaures Kali zu sein schien. Wasser im Ueberschusse wandelt es in Kali und gewöhnliches Harz um.

wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche das Harz zurücklässt.

Es bleibt, um diese Substanz ganz rein *) zu erhalten, nur noch übrig, sie in ein wenig Alkohol aufzulösen und durch Wasser zu fällen. Sie zeigt sich alsdann in Gestalt eines rosenrothen Pulvers von einem schwachen Vanillengeruche, welches in Alkohol und Kali löslich ist. Ihre Farbe nimmt unter gewissen atmosphärischen Einflüssen, vielleicht auch unter dem des Lichtes sehr leicht verschiedene Nüancen an. Sie ist sehr hygrometrisch, was bei der Analyse grosse Vorsichtsmaassregeln beim Wägen erfordert. Sie gab mir folgende Resultate:

I. Durch Chlorcalcium gefälltes und wie weiter oben gereinigtes Harz gab auf 362 Substanz:

220 Wasser,
904 Kohlensäure.

II. Harz von derselben Bereitung; 355 Substanz gaben:

211 Wasser,
885 Kohlensäure.

III. Dieselbe Substanz von einer andern Bereitung; 297 Substanz gaben:

180 Wasser,
744 Kohlensäure.

IV. Bei derselben Bereitung erhaltenes Harz; 628 Substanz gaben:

376 Wasser,
1573 Kohlensäure.

V. Durch Kohlensäure gefälltes Harz; 481 Substanz gaben:

279 Wasser,
1211 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	68,1	67,9	68,3	68,3	68,6
H =	6,7	6,6	6,7	6,6	6,4
O =	25,2	25,5	25 0	25,1	25,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0,

und lässt sich durch die Formel $C_{18}H_{20}O_5$ darstellen:

---

*) Soll das Harz von jeder öligen Substanz frei sein, so darf es bei einer Temperatur von 102—103° nicht zusammenkleben.

$$\begin{array}{lcr} C_{18} & = & 68,4 \\ H_{20} & = & 6,3 \\ O_5 & = & 25,3 \\ \hline & & 100,0. \end{array}$$

Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure entflammt sich das Toluharz und brennt wie im Sauerstoffgase.

Es fragt sich, ob diese Substanz gleichartig ist. Es gieb keinen Beweis dafür, aber ich glaube es wohl. Man sieht blos aus den Analysen, welche mit verschiedentlich bereiteten Substanzen vorgenommen werden, dass die harzigen Elemente, in die man dieselbe vielleicht zersetzen könnte, mit einander isomerisch sind.

Der in dem Kolben nach Bereitung des Toluöles zurückgebliebene harzige Rückstand wurde in einem kupfernen Becken geschmolzen und beim Zutritte der Luft erhitzt, bis das Aufblähen aufhörte und alles darin befindliche Wasser verflüchtigt war. Als der Fluss ruhig geworden war, brachte ich das Harz in eine grosse gläserne Retorte, deren Rauminhalt wenigstens das Vierfache von der zu behandelnden Substanz betrug, und unterwarf es sogleich der Wirkung einer ziemlich starken Hitze. Es siedet alsdann mit vollkommener Regelmässigkeit und lässt in den Recipienten eine beträchtliche Menge einer farblosen klebrigen Flüssigkeit übergehen, welche beim Erkalten fest wird und krystallisirt. Wenn diese Substanz sich nicht mehr bildet, so hört die Destillation einen Augenblick auf und alsdann wird sie sehr schwierig zu leiten wegen des Aufblähens, welches jeden Augenblick das ganze Harz der Retorte in den Recipienten zu treiben droht. Indessen bewirkt man durch Umrühren und lebhaftes Schütteln der Retorte von Neuem ein ruhiges Schmelzen, in welchem Falle die Operation auch regelmässig wird. Oft verhindert man auch, indem man das Feuer, wenn man voraussieht, dass dieser zweite Zeitpunct der Destillation eintreten wird, bedeutend verstärkt, alles Aufblähen, indem man auf diese Weise die Substanz in der Retorte sehr flüssig erhält.

Von da an gehen Gase in sehr beträchtlicher Menge, ein wenig Wasser und endlich eine farblose, sehr flüssige Flüssigkeit über, die dichter als Wasser ist. Der Rückstand ist mit

Harz geschwängerte Kohle, weil zuletzt neues Aufblähen hindert, die Operation völlig zu beendigen.

Die in der zweiten Periode der Destillation entweichenden Gase bestehen fast einzig und allein in einem Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, deren relative Mengen nach den verschiedenen Zeitpuncten der Operation sich ändern, indem das Kohlenoxyd in dem Gemenge von 0,1—0,9 wechselt.

Ich will mich jetzt nach einander mit den verschiedenen Producten dieser Destillation des Tolubalsams beschäftigen.

1) *Krystallisirte Substanz.*

Diese Substanz, zuerst durch Pressen, nachher durch Krystallisationen in Alkohol von den fremdartigen Substanzen befreit, die sie verunreinigen, besteht fast ganz aus Benzoësäure. Ich hatte beträchtliche Mengen derselben und ich konnte sie in den zwei Krystallformen erhalten, die sie gewöhnlich annimmt, d. h. in durchsichtigen glänzenden dünnen, in eine Spitze auslaufenden Platten, nachher in undurchsichtigen krystallinischen Büscheln. Beide Krystallformen sind keiner genauen Bestimmung fähig, weil die Winkel nicht gemessen werden können.

Die beiden Varietäten wurden analysirt und gaben mir folgende Resultate:

I. In Platten krystallisirte Säure; 530 Substanz gaben:
236 Wasser,
1335 Kohlensäure.

II. In Büscheln krystallisirte Säure; 555,5 Substanz gaben:
261 Wasser,
1400 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

	Versuch.			
	I.	II.		Ber.
C =	68,70	68,73	C_{14} =	68,87
H =	4,94	5,21	H_{12} =	4,92
O =	26,36	26,06	O_4 =	26,21
	100,00	100,00		100,00.

Ich bereitete das Barytsalz dieser Säure. Bei 100° getrocknet, gab es bei der Analyse folgendes Resultat:

1319 Substanz gaben 819 schwefelsauren Baryt. Diess

macht 40,40 p. C. Baryt. Der benzoësaure Baryt enthält 40,38 Baryt. Die Uebereinstimmung kann nicht befriedigender sein.

Wenn man grosse Massen (z. B. 1 Kilogr.) von Benzoësäure krystallisiren lässt, die durch Destillation des Tolubalsams erhalten wurde, so geben die letzten Mutterlaugen unter den Platten der Benzoësäure prächtige prismatische Krystalle einer andern Säure, welche in das Gemenge nur in sehr geringer Menge eingeht; diess ist Zimmtsäure. Man kann durch Beobachtung der Krystallform sich davon überzeugen. Nachher konnte ich, indem ich die dicksten Krystalle mit Aufmerksamkeit auswählte, deren genug erhalten, um eine Analyse mit schönen Exemplaren, die folglich ganz rein waren, anstellen zu können.

Diese Analyse gab mir folgende Resultate:

291 Substanz gaben:

150 Wasser,
775 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

	Versuch.		Berechnung.
C	= 72,95	C_{18}	= 72,9
H	= 5,72	H_{16}	= 5,4
O	= 21,33	O_4	= 21,7
	100,00		100,0.

Es ist daher Zimmtsäure.

Die in den Producten der Destillation des Tolubalsams gefundene geringe Menge dieser Substanz lässt mich glauben, dass ihre Anwesenheit von dem Cinnameïn herrührt, welches wegen seiner geringen Flüchtigkeit bei der Bereitung des Oeles durch die Destillation über Wasser nicht völlig ausgetrieben werden konnte.

2) *Flüssige Substanz.*

Die Flüssigkeit, von der ich vorher gesprochen habe und die bei der Destillation übergeht, wenn keine Benzoësäure mehr zurückbleibt, besteht aus 2 Körpern. Sie lassen sich sehr leicht von einander abscheiden wegen des grossen Unterschiedes ihrer Siedepuncte. Ich will mich zuerst mit dem flüchtigern beschäftigen.

Benzoën.

Dieser Körper ist farblos, besitzt eine sehr grosse Flüssigkeit, ist unlöslich in Wasser, nicht sehr löslich in Alkohol und löslicher in Aether. Sein Geruch ist fast der des Benzins. Seine Dichtigkeit bei 18° beträgt 0,87. Bei 20° ist sein Refractionsindex 1,4899 und sein Refractionsvermögen 2,5515. Er ist flüchtig, ohne sich zu zersetzen und ohne Rückstand. Sein Siedepunct ist bei 108°.

Man bereitet ihn, wenn man das Gemenge der beiden Oele, welches das rohe Product der Einwirkung des Feuers auf den Tolubalsam ist, in einer Retorte destillirt.

Man sammelt alles das besonders, was unter 180° übergeht. Nachher rectificirt man nach einer neuen Destillation, bei welcher man nicht über 130 oder 140° geht, mehrere Male über concentrirtem Kali. In diesem Zustande ist das Benzoën völlig rein, denn da das fixere Oel, welches man noch darin zurückzulassen fürchten könnte, nichts Anderes als Benzoëäther ist, so wird es von dem Kali gänzlich absorbirt. Man trocknet über Chlorcalcium.

Diese Substanz hat eine merkwürdige Zusammensetzung, indem ihre Formel $C_{14}H_{16}$ ist, wie folgende Analysen und die Dichtigkeit des Dampfes es beweisen.

I. 333,5 Substanz gaben:
272 Wasser,
1114 Kohlensäure.

II. 461 Substanz gaben:
371 Wasser.

III. 556 Substanz gaben:
437 Wasser,
1858 Kohlensäure.

IV. 569 Substanz gaben:
449 Wasser,
1901 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C =	91,2	—	91,2	91,1
H =	9,0	9,0	8,7	8,8
	—0,2	—	+ 0,1	+ 0,1
	100,0		100,0	100,0.

Wenn man nach der Formel $C_{14}H_{16}$ berechnet, so hat man:

C_{14}	=	91,3
H_{16}	=	8,7
		100,0.

Dichtigkeit des Dampfes:

Temperatur der Wage	11,5°
Luftdruck	752,5 Mm.
Temperatur des Dampfes	127°
Gewichtsüberschuss	442 Mgr.
Rauminhalt des Ballons	273 Cb. C.
zurückbleibende Luft	0
Gewicht des Litre Dampf	4,224
Dichtigkeit, bezogen auf die Luft	3,260.

Die in dem Ballon zurückbleibende Flüssigkeit war farblos.

Die nach der Formel $C_{14}H_{16}$ berechnete Dichtigkeit würde 246 sein.

Das Benzoën hat, wie man bemerken konnte, alle seine physikalischen Eigenschaften und seine Zusammensetzung mit dem Kohlenwasserstoffe gemein, welchen Pelletier und Walter aus den Harzölen abgeschieden haben. Man braucht nur einen Augenblick die Eigenschaften zu untersuchen, welche diese Chemiker ihrer Retinnaphta *) beilegen, und sie mit denen zu vergleichen, welche ich am Benzoën beobachtet habe, um sogleich zu sehen, dass diese beiden Substanzen nur isomerisch sind und noch zu den in der organischen Chemie schon so zahlreich vorkommenden Körpern hinzutreten, welche durchaus nur durch ihre chemischen Eigenschaften sich von einander unterscheiden.

Ich habe für diesen Körper den Namen *Benzoën* angenommen, der bei den Balsamen, von denen er herkommt, an ihren fast generischen Charakter erinnert, den nämlich, Benzoësäure zu enthalten. Man sieht auch, wie bereits Pelletier und Walter bemerkt haben, dass seine Formel von der Art ist, dass man ihn als den Typus der Benzoëreihe betrachten könnte. Endlich hat dieser Name Aehnlichkeit mit dem des Benzins oder Benzens, mit welchem das Benzoën die grössten Analogien hat.

*) *Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVII. p. 278.*

Laurent glaubte, dass es angemessener wäre, einen andern Kohlenwasserstoff als Ausgangspunct der Benzoëreihe anzunehmen, und die Vergeblichkeit der Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, die Retinnaphta in Benzoësäure umzuwandeln, unterstützte diese Meinung. Ich musste daher diese Umwandlung mit einer der Benzoësäure durch ihren Ursprung so nahen Substanz auch versuchen, und ich gestehe, dass es mir mehrere Male, aber mit grosser Mühe, nur mit einer Substanz gelungen ist, die vielleicht nicht nach einer ganz untadelhaften Methode gereinigt worden war. Ich destillirte zu wiederholten Malen Benzoën über einem Gemenge von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure. Nach einer langen Zeit und bei starker Hitze erhielt ich eine ziemlich beträchtliche Menge von gehörig krystallisirter Benzoësäure *). Diese Operation, die nicht immer gelang, selbst bei der weiter oben angeführten Substanz, wurde in Anwesenheit mehrerer Chemiker ausgeführt, die, wie ich, die Bildung der Benzoësäure bei dieser Gelegenheit anerkannten. Das angewandte Benzoën war durch ein längeres Beisammensein mit Aetzkali gereinigt worden, wodurch jede Spur von Benzoëäther entfernt worden sein musste. Indessen habe ich diesen Versuch niemals mit Erfolg wiederholen können, wenn ich Substanzen anwandte, welche auf die weiter oben angeführte Weise gereinigt worden waren. Man muss daher annehmen, dass ich entweder einen bei den ersten Versuchen nicht bemerkten Umstand vernachlässigt habe, oder dass das Benzoën benzoësaures Kali auflöst, was mir am wahrscheinlichsten schien.

Vergebens habe ich den Versuch mit Benzoën angestellt,

---

*) Der benzoësaure Baryt, welcher von der Sättigung dieser Säure durch Baryt gebildet wurde, gab mir folgende Resultate:

793 Substanz gaben 486 schwefelsauren Baryt oder 40,29 p.C. Baryt.
362 Substanz gaben 89 Wasser oder 2,73 p. C. Wasserstoff.

Die Formel des benzoësauren Baryts ist:

$$
\begin{array}{lcr}
C_{14} & = & 44,31 \\
H_{10} & = & 2,64 \\
O_3 & = & 12,67 \\
Ba\,O & = & 40,38 \\
\hline
 & & 100,00
\end{array}
$$

welches in einer offenen Flasche über Kali gestanden hatte. Diese Substanz verändert sich nicht, selbst mit Kali in Sauerstoff nicht, auch mit Platinmohr in demselben Gase.

Das Benzoën in Dampfgestalt erleidet keine Veränderung, wenn es auf das bis zum Rothglühen erhitzte Gemenge von Kalk und geschmolzenem Kali geleitet wird, welches Dumas Kalikalk genannt hat.

So kann ich daher, ungeachtet meines Wunsches, diese Frage zu lösen, und ungeachtet der zahlreichen Anstrengungen, die ich gemacht habe, um dieses Ziel zu erreichen, nicht behaupten, ob der Körper $C_{14}H_{16}$ sich in Benzoësäure umwandeln lässt oder nicht.

Chlorwasserstoffsäure greift das Benzoën nicht an.

Sulfobenzoënsäure.

Wenn man rauchende Schwefelsäure und Benzoën mengt, so löst sich letzteres schnell unter Wärmeentwickelung auf, und wenn man die Säure Alles, was sie davon aufnehmen kann, absorbiren lässt, so erstarrt das Ganze nach dem Erkalten zu kleinen Krystallen von Sulfobenzoënsäure.

Um diese im Zustande der Reinheit zu erhalten, sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoff hinein und concentrirt nachher zuerst im Wasserbade, nachher im luftleeren Raume. Die Säure zeigt sich alsdann als eine weisse, aus kleinen krystallinischen Blättern bestehende Masse, welche die Feuchtigkeit der Luft stark anzieht und beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume bald schwarz wird.

Zugleich mit dieser Säure bildet sich durch die Wirkung der Schwefelsäure eine sehr glänzende krystallinische Substanz, deren Anwesenheit sich zeigt, wenn man das Gemenge von Schwefelsäure und Benzoën mit Wasser verdünnt. Sie setzt sich alsdann in sehr geringer und veränderlicher Menge ab. Sie ist wahrscheinlich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem Sulfobenzid ähnlich und muss durch die Formel $C_{14}H_{14}SO_2$ dargestellt werden. Ich konnte mir nicht genug von dieser Verbindung verschaffen, um eine Analyse damit anzustellen.

Die krystallisirte Sulfobenzoënsäure besteht aus 1 At. wasserfreier Sulfobenzoënsäure und 3 At. Wasser, wie die Sulfo-

naphtalinsäure. Die Formel der wasserhaltigen Säure ist $C_{14}H_{14}$ $S_2O_5 + H_6O_3$, wie folgende Analysen es beweisen.

I. 874 weisse und krystallisirte Substanz gaben im luftleeren Raume:

421 Wasser,
1415 Kohlensäure.

II. 543 derselben Substanz, die durch ihr Verweilen im luftleeren Raume braun geworden war, gaben:

266 Wasser,
889 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.		Berechnung.
C =	44,1	44,6	C_{14} =	44,2
H =	5,3	5,4	H_{20} =	5,2
	50,6	50,0	S_2 O_8 } =	50,6
	100,0	100,0		100,0.

Sie zersetzt sich bei einer hohen Temperatur in schweflige Säure, empyreumatische Producte und Kohle.

Sulfobenzoënsaures Kali. Diess ist ein wasserfreies, fast amorphes Salz in deutlichen Platten. Es enthält 15,3 p. C. Kali. Es ist sehr löslich.

Sulfobenzoënsaurer Baryt. Er zeigt sich in Gestalt krystallinischer Schuppen. Er ist sehr löslich in Wasser und zerfliesst nicht. Er enthält kein Krystallwasser. Man erhält ihn durch Sättigen des Gemenges von Benzoën und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wird durch die Formel $C_{14}H_{14}S_2O_5, BaO$ dargestellt.

I. 658 Substanz gaben:

190 Wasser,
840 Kohlensäure.

II. 710 Substanz gaben:

200 Wasser,
894 Kohlensäure.

III. 656,5 Substanz gaben 317 schwefelsauren Baryt.

IV. 472 sulfobenzoënsaures Kali gaben 543 schwefelsauren Baryt (für den Schwefel), oder verhältnissmässig für den sulfobenzoënsauren Baryt 475 schwefelsauren Baryt.

	I.	II.	III.	IV.			Ber.
=	34,81	34,04	—	—	C_{14}	=	35,04
=	3,20	3,12	—	—	H_{14}	=	2,91
=	—	—	—	13,8	S_2	=	13,43
=	—	—	28,40	—	Ba	=	28,60
=	—	—	—	—	O_6	=	20,02
							100,00.

Das *sulfobenzoënsaure Ammoniak* krystallisirt etwas besr als die vorigen Salze in kleinen Sternen, die sich an dem ase, worin die Auflösung enthalten ist, gruppiren.

Das *sulfobenzoënsaure Bleioxyd* ist sehr löslich.

Die Salze der Sulfobenzoënsäure werden nicht gefällt, wer durch das salpetersaure Silberoxyd, noch durch das salpeterure Kupferoxyd. Sie sind ziemlich beständig, und wenn sie nge Zeit der Luft ausgesetzt waren und sich in Auflösung fanden, schienen sie keine Modification erlitten zu haben. e, welche ich untersucht habe, erhalten sich sehr gut im fesn Zustande.

Reaction der Salpetersäure auf das Benzoën.

Verdünnte Salpetersäure greift das Benzoën nur sehr langm an und giebt mit der Zeit dieselben Resultate wie die constrirte und rauchende Säure.

Einfachnitrobenzoën.

(Nitrobenzoënase, wenn man die Nomenclatur Laurent's nimmt.)

Dieser Körper ist flüssig, besitzt einen Geruch nach bitrn Mandeln, ganz ähnlich dem des Benzoylhydrürs. Sein schmack ist zuckersüss, aber etwas bitter und pikant. Seine ichtigkeit im flüssigen Zustande beträgt 1,180 bei der Temratur von 16,5°. Er siedet bei 225° und lässt einen schwaen Rückstand zurück. Seine Zusammensetzung wird durch lgende Analysen und die Formel gegeben:

I. 416 Substanz gaben:
196 Wasser,
936 Kohlensäure.

II. 536 Substanz gaben:
255 Wasser,
1202 Kohlensäure.

III. 350 Substanz gaben:

354 Wasser,
1688 Kohlensäure.

IV. 388,5 gaben 36 Cb. C. Stickstoff bei 19° und einem Luftdrucke von 766 Mm.

Diess macht in 100 Theilen:

					Mittel.
C =	61,20	61,28	61,07	—	61,18
H =	5,28	5,20	5,25	—	5,26
N =	—	—	—	10,75	10,75
O =	—	—	—	—	22,81
					100,00.

Wenn man nach der Formel $C_{14}H_{14}N_2O_4$ berechnet, so erhält man:

C_{14} = 61,23
H_{14} = 5,12
N_2 = 10,32
O_4 = 23,33
100,00.

Die Formel wird durch die Dichtigkeit des Dampfes bestätigt:

Temperatur der Wage	20°
Luftdruck	755 Mm.
Temperatur des Dampfes	272°
Gewichtsüberschuss	248 Mgr.
Rauminhalt des Ballons	274 Cb. C.
zurückbleibende Luft	1
Gewicht des Litre	6,442
Dichtigkeit, auf die Luft bezogen	4,95.

Die in dem Ballon zurückbleibende Flüssigkeit war braunroth.

Wenn man die gewöhnlichste Verdichtung zu 4 Vol. annimmt, so hat man:

berechnete Dichtigkeit 4,87.

Dieser Körper ist daher Benzoën, in dem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. salpetrige Salpetersäure ersetzt sind.

Man erhält diesen Körper, wenn man in die rauchende und abgekühlte Salpetersäure so lange Benzoën bringt, bis sich letzteres nicht mehr sogleich auflöst. Wenn man ein wenig umrührt, so erhält man eine durchsichtige und roth gefärbte Flüssigkeit. Man giesst alsdann eine grosse Menge Wasser

mineln, und das Nitrobenzoën fällt roth gefärbt nieder. Durch mehrmalige Destillationen erhält man es fast farblos.

Flüssiges Kali greift es lebhaft an und löst es mit rother Farbe auf. Wenn man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so erhält man eine braune und pulverige Substanz.

Wird Nitrobenzoën in Alkohol gelöst und mit weingeistiger Kalilösung destillirt, so geht nach dem Alkohol ein röthliches Oel über, dessen Natur der des Stickstoffbenzids von Mitscherlich analog sein muss.

Binitrobenzoën.

(Nitrobenzoënese nach der weiter oben angeführten Nomenclatur.)

Diese Substanz zeigt sich in Gestalt von nadelförmigen prismatischen Krystallen von grosser Länge und viel Glanz (welche dem geraden rechtwinkligen prismatischen Systeme angehören). Sie können sich auf eine sehr zierliche Weise gruppiren, wenn man eine ziemlich beträchtliche Menge in Alkohol langsam krystallisiren lässt.

Diese Substanz schmilzt bei 71° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen, sehr harten und brüchigen Masse. Bei stärkerem Erhitzen giebt sie leicht Dämpfe, welche sich an den nahe liegenden Körpern verdichten. Endlich kommt sie gegen 300° ins Sieden, indem sie sich färbt und einen ziemlich beträchtlichen Rückstand zurücklässt. Dieser Körper hat eine solche Zusammensetzung, dass er als Benzoën betrachtet werden kann, in welchem 4 At. Wasserstoff durch 4 At. salpetrige Salpetersäure ersetzt werden. In der That ist seine Formel $C_{14}H_{12}, N_4O_8$.

Darauf leiten folgende Analysen:

I. 391 Substanz gaben:
125 Wasser,
663 Kohlensäure.

II. 506 Substanz gaben:
162 Wasser,
859 Kohlensäure.

III. 390 Substanz gaben 39 Cb. C. Stickstoff bei 17° und 754 Mm. Druck.

Diess macht in 100 Theilen:

		I.	II.	III.	Mittel.	Berechnung.		
C	=	46,2	46,0	—	46,1	C_{14}	=	46,1
H	=	3,5	3,5	—	3,5	H_6	=	3,3
N	=	—	—	15,5	15,5	N_4	=	15,5
O	=	—	—	—	34,9	O_8	=	35,1
					100,0.			100,0.

Mit flüssigem Kali giebt es nach dem Sättigen durch die Säure einen rothbraunen Niederschlag, ganz ähnlich dem, welcher unter den nämlichen Umständen mit dem flüssigen Nitrobenzoën erhalten wird.

Es löst sich leicht auf, lässt sich aber durch rauchende Salpetersäure nicht angreifen. Nach acht- oder zehntägigem Kochen mit dieser Säure, die immer in grossem Ueberschuss erhalten wurde, konnte ich keine merkliche Veränderung weder in der Menge, noch in der Beschaffenheit des Niederschlags erhalten, welchen das Wasser in der Flüssigkeit erzeugt. Es war immer Binitrobenzoën. Das Abdampfen der sauren Mutterlauge gab mir einen unbedeutenden Rückstand, welcher einzig und allein aus derselben Substanz bestand, die, wie man sieht, selbst in angesäuertem Wasser sehr wenig löslich ist.

Einwirkung des Chlors auf das Benzoën.

Bei zerstreutem Lichte reagirt das Chlor kräftig auf das Benzoën. Es wird unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und unter Wärmeentwickelung absorbirt. Nach langer Zeit findet man, wenn das unmittelbare Sonnenlicht diese Reaction nicht unterstützte, in der gechlorten Flüssigkeit eine ziemlich beträchtliche Menge von Krystallen. Ich werde sie später untersuchen.

Vor dem Erscheinen dieser Krystalle haben sich offenbar gechlorte Producte verschiedener Art gebildet, welche das Chlor in sehr verschiedenen Verhältnissen enthalten. Der flüssige Zustand aber, den alle annehmen, hindert ihre Abscheidung, denn es giebt keins unter ihnen, welches flüchtig ist, ohne sich zu zersetzen.

Da ich diese verschiedenen Zustände der Verbindung des Benzoëns mit Chlor kennen zu lernen wünschte, so musste ich versuchen, ob das Zusammentreffen gewisser physikalischen

Umstände nicht die Erzeugung einer einzigen Substanz bewirken könnte.

Ich leitete daher eine grosse Menge Chlor 4 Stunden lang durch eine geringe Menge von wieder erkaltetem und in völliger Dunkelheit erhaltenem Benzoën. Nach dieser Zeit hatte die Flüssigkeit, welche durch einen Strom Kohlensäure in der Wärme (ungefähr 50 oder 60°) gereinigt worden war, folgende Zusammensetzung (die Substanz war sehr flüssig und farblos):

358,5 Substanz gaben:

249 Wasser,
1031 Kohlensäure, oder

C = 78,42, welche 14 At. darstellen,
H = 7,71 — 16 — —
Cl = 13,87 — 0,88 At. —

Diess zeigt, dass die Substanz unvollkommen angegriffen worden war, obwohl sie der Einwirkung eines Ueberschusses von Chlor ausgesetzt wurde. Nach Verlauf von 8 Tagen zeigte die unter denselben Umständen gereinigte Flüssigkeit folgende Zusammensetzung:

402 Substanz gaben:

150 Wasser,
680 Kohlensäure, oder

C = 46,12, welche 14 At. darstellen,
H = 4,11, — 14,7 — —
Cl = 49,77, — 5,0 — —

100,00.

Man sieht daher, dass die Reaction fortgesetzt wird, ohne dass weder Licht noch Wärme, um dieselbe zu unterhalten, nöthig gewesen wäre. Ungeachtet der ziemlich langen Zeit, während der sie stattfinden konnte, war sie doch nicht vollständig und gab kein völlig bestimmtes Product als Resultat.

Wenn man jedoch das letztere Product der Destillation unterwirft, so wird man leicht gewahr, dass eine erste Substanz ohne Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure übergeht. Nach derselben beginnt diese Entwickelung zugleich mit einer Zersetzung des Rückstandes. Die grosse Menge Substanz, die erforderlich gewesen wäre, um sie zu studiren, hinderte mich, die Resultate derselben kennen zu lernen.

I. Einfach gechlortes Benzoën (Chlorebenzoënase). — Die bei der Destillation ohne Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure übergegangene und durch neue Destillationen gereinigte erste Substanz ist eine farblose, sehr flüssige und bei 170° siedende Flüssigkeit, die flüchtig ist, ohne sich zu zersetzen. Sie entsteht aus dem Benzoën, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor ersetzt werden.

I. 313,7 Substanz (erster Bereitung) gaben:

183 Wasser,

755 Kohlensäure.

II. 376,8 Substanz (einer andern Bereitung) gaben:

198 Wasser,

920 Kohlensäure.

III. 379 Substanz gaben:

211 Wasser,

920 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

		I.	II.	III.			
C	=	65,66	66,5	66,2	C_{14}	=	66,45
H	=	6,48	5,8	6,1	H_{14}	=	5,54
Cl	=	27,86	27,7	27,7	Cl_2	=	28,01
		100,00	100,0	100,0			100,00.

II. Wenn man Chlor in Benzoën an etwas starkem zerstreutem Lichte leitet, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure *) mehr entwickelt, so erhält man eine farblose, äusserst flüssige Flüssigkeit, welche, nach dem weiter oben angegebenen Verfahren gereinigt, folgende Zusammensetzung hat:

I. 517,5 Substanz gaben:

130 Wasser,

708 Kohlensäure.

II. 617,5 Substanz (zweiter Bereitung) gaben:

149 Wasser,

905 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

*) Um diess zu wissen, braucht man nur die Gasentwickelungsröhre in Wasser zu tauchen, welches ein Stück Kreide enthält. So lange letzteres angegriffen wird, entwickelt sich ausser dem Chlor Chlorwasserstoffsäure.

	I.	II.
C =	35,3 *)	35,6
H =	2,6	2,7
Cl =	62,1	61,7
	100,0	100,0.

Folgendes ist die am besten zu diesen Zahlen passende Formel:

C_{14}	=	36,2
H_{12}	=	2,6
Cl_8	=	61,2
		100,0,

wonach dieser Körper ein sehr chlorhaltiges chlorwasserstoffsaures Benzoën oder ein chlorwasserstoffsaures Chlorbenzoënise wäre:

$$C_{14}H_{10}Cl_6, Cl_2H_2.$$

Der Körper $C_{14}H_{10}Cl_6$ ist von der Art, dass man ihn als das Chloroform der Benzoëreihe betrachten könnte, indem er mit 3 At. Wasser Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure giebt. Ich habe diese Reaction nicht beobachtet.

III. Die klebrige Flüssigkeit, welche die Krystalle enthält, von denen ich weiter oben gesprochen habe, gab, wenn sie im dem Chlorstrome, um die Absorption dieses Gases vollständig zu bewirken, erhitzt und nachher nach der bereits angewandten Methode gereinigt worden war, folgende Resultate bei der Analyse.

I. 0,646 Substanz gaben:

*) Man darf unter diesen Umständen nicht hoffen, Körper zu finden, deren Analyse Zahlen giebt, die den nach der Formel berechneten sehr nahe kommen. Es ist in der That unmöglich, diese Körper durch Destillation zu reinigen. Sie zersetzen sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Um andrerseits gewiss zu sein, dass man die Einwirkung des Chlors bis auf den beabsichtigten Punct völlig erreicht hat, so wagt man es lieber, diesen Punct zu überschreiten und einen chlorhaltigern Körper mit dem gemengt zu erhalten, welcher vorherrscht und den man allein zu erhalten wünscht. Da glücklicher Weise das Atomgewicht im Verhältniss zu denen des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes sehr gross ist, so kann man hinsichtlich der Zusammensetzung und der Formel dieser Substanzen nicht irren, indem 1 At. mehr oder weniger von dem erstern, in der Formel angenommen, die relativen Verhältnisse dieser Elemente in der Zusammensetzung in 100 Th. beträchtlich verändert.

96 Wasser,
584 Kohlensäure.

II. 842,5 Substanz (einer andern Bereitung) gaben:

116 Wasser,
756 Kohlensäure.

Diess giebt:

		I.	II.			Berechnung.
C	=	24,87	24,6	C_{14}	=	24,9
H	=	1,67	1,6	H_{10}	=	1,5
Cl	=	73,46	73,8	Cl_{14}	=	73,6
		100,00	100,0			100,0,

wonach dieser Körper ein dreifach-gechlortes doppelt-chlorwasserstoffsaures Benzoën von demselben Chlorür wie das weiter oben erwähnte ist:

$$C_{14}H_{10}Cl_6, Cl_4H_4.$$

Diese Substanzen entwickeln in der Hitze Chlorwasserstoffsäure.

IV. Die sich bei der Einwirkung des Chlors auf das Benzoën bildenden Krystalle, welche sich in der vorigen Flüssigkeit befinden, entstanden unter dem längeren Einflusse des zerstreuten Lichtes und unter dem kräftigern des directen Sonnenlichtes. Sie lassen sich durch Krystallisiren in Aether reinigen, in welchem Auflösungsmittel sie nicht sehr löslich sind, besonders in der Wärme und unter einem etwas stärkern Drucke als dem der Luft. Auf diese Weise erhalten, haben sie eine vollkommene Nettigkeit und Durchsichtigkeit, haben ein wenig Aehnlichkeit mit der Benzoësäure und sind fast bestimmbar. Indessen ist es schwierig, sie ganz frei von dem weniger chlorhaltigen klebrigen Oele, welches die Krystalle verunreinigt, zu erhalten. Dieses Oel setzt sich im Aether zugleich mit ihnen ab und wird durch Pressen zwischen Löschpapier nur sehr unvollkommen entfernt.

Sie haben folgende durch die Analysen bestimmte Zusammensetzung:

I. 680 Substanz gaben:

111 Wasser.

II. 591 Substanz gaben:

100 Wasser,
495 Kohlensäure.

III. 741 sehr reine Substanz gaben
118 Wasser,
609 Kohlensäure.

IV. 462 Substanz gaben 1405 Chloräther. Dies macht:

	I.	II.	III.	IV.
C =	—	22,84	22,42	—
H =	1,84	1,88	1,76	—
Cl =	—	75,28	75,82	75,10
		100,00	100,00.	

Wenn man nach der Formel $C_{14}H_{12}Cl_{16}$ berechnet, so hat man:

$$C_{14} = 22,6$$
$$H_{12} = 1,6$$
$$Cl_{16} = 75,8$$
$$100,0.$$

Diese Formel lässt sich auf folgende Weise darstellen:

$$C_{14}H_6Cl_{10}, Cl_6H_6.$$

Man kann leicht sehen, dass dieser Körper dem Benzinchlorür entspricht, welches Péligot dadurch erhielt, dass er das Benzin der Einwirkung des Chlors am Sonnenlichte unterwarf. Bei diesem Chlorüre bleiben in der That nur 6 At. Wasserstoff in dem Radicale $C_{12}H_{12}$, und der abgeleitete chlorhaltige Körper $C_{12}H_6Cl_6$ hat sich mit 12 At. Chlorwasserstoffsäure verbunden, um zu geben:

$$C_{12}H_6Cl_6, H_6Cl_6.$$

V. Wenn man endlich in einem Chlorstrome die flüssige Substanz der Destillation unterwirft, welche die eben untersuchten Krystalle begleitet, und diese Krystalle selbst, sie darin lässt und das in den Recipienten Uebergehende 10- oder 12mal destillirt, so erhält man jedesmal eine geringe Menge eines krystallisirten seidenglänzenden perlmutterartigen, äusserst glänzenden Körpers, der sich am Ende jeder Destillation in dem Halse der Retorte verdichtet. Wenn man die Geduld hat, die flüssige Substanz so vielmal als nöthig zu cohobiren, so wandelt man sie fast völlig um. Es entwickelt sich zugleich viel Chlorwasserstoffsäure, was man durch das weiter oben angegebene Verfahren leicht darthun kann.

Diese Substanz (welche man sechsfach-gechlortes Benzoën

nennen kann, oder nach der bereits angeführten und in diesem Falle angemessen ausgedehnten Nomenclatur *Chlorobenzoënyl* nennen müsste), nachdem sie durch Pressen zwischen Fliesspapier und Krystallisiren in Aether gereinigt worden war, ist flüchtig, ohne sich zu zersetzen, und zeigt folgende Zusammensetzung:

I. 428 Substanz gaben:

27 Wasser,

433 Kohlensäure.

II. 221 Substanz gaben 643 Chlorsilber.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.
C =	27,6	—
H =	0,7	—
Cl =	71,7	71,7
	100,0.	

Die Formel $C_{14}H_4Cl_{12}$ erfordert:

C_{14} =	28,1
H_4 =	0,6
Cl_{12} =	71,3
	100,0.

Um es kurz zusammenzufassen, die Einwirkung des Chlors auf das Benzoën gab mir folgende Körper:

$C_{14}H_{14}Cl_2$,

$C_{14}H_{10}Cl_6$, Cl_2H_2,

$C_{14}H_{10}Cl_6$, Cl_4H_4,

$C_{14}H_6\ Cl_{10}$, Cl_6H_6,

$C_{14}H_4\ Cl_{12}$.

Die Substanzen, welche noch fehlen, um diese Reihe vollständig zu machen, sind folgende:

$C_{14}H_{12}Cl_4$,

$C_{14}H_8\ Cl_8$,

$C_{14}H_2\ Cl_{14}$,

$C_{14}\quad Cl_{16}$,

oder Verbindungen dieser Stoffe mit Chlorwasserstoffsäure.

Was den ersten Körper $C_{14}H_{12}Cl_4$ betrifft, so ist es für mich ausser Zweifel, dass er im freien oder gebundenen Zustande in den Rückständen der im Dunkeln gechlorten Substanz

nach der Bereitung des einfach-gechlorten Benzoëns $C_{14}H_{14}Cl_2$ existirt.

Was die beiden letzteren betrifft, welche Producte einer vollständigeren Chlorverbindung als die der krystallisirten Substanz $C_{14}H_4Cl_{12}$ sind, so zweifle ich, dass es möglich ist, sie mit Chlor und Benzoën zu erhalten. Ich will blos erwähnen, dass allemal, wenn ich meine Destillationen in dem Chlor etwas weiter trieb, um diese letztere Substanz zu erhalten, mir als Rückstand eine Art gelbes Harz blieb, welches kein aus der Veränderung einer gehörig bestimmten Substanz entstehenden complicirten Product zu sein schien.

Um Alles kurz zu wiederholen, das Benzoën ist eine Substanz, welche man neben das Benzin stellen muss. Wirklich kann man bemerken, dass diese letztere Substanz Reactionen zeigte, die allen denen analog sind, welche ich am Benzoën bemerkte; an einigen glaube ich fast zu erkennen, dass sie auch zum Benzin gehören. In der That ist die Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin nicht über das erste Product, das Nitrobenzid, hinaus getrieben worden, und die Einwirkung des Chlors ist nur in einem einzigen Falle beobachtet worden, indem nämlich das Benzin der Einwirkung einer Atmosphäre von Chlor und des Sonnenlichtes ausgesetzt wurde.

Ich glaube ferner, dass das Benzin eine Substanz ist, dergleichen man häufig in der organischen Chemie findet. Der Körper, den ich jetzt untersuche, ist eins der auffallendsten Beispiele von Aehnlichkeiten, die zwischen Substanzen dieser Art bestehen können.

Binitrobenzid.

Ich habe, wie ich weiter oben sagte, keine anderen Reactionen gefunden, als die des Chlors und der Salpetersäure, deren Producte nicht vollkommen in den beiden Reihen des Benzoëns und des Benzins dargestellt würden. Da Dumas die Güte hatte, ein wenig von dieser letztern Substanz zu meiner Verfügung zu stellen, so konnte ich daran darthun, dass die dem Binitrobenzoën entsprechende Verbindung auch existire. In der That wandelt sich Benzin, das in seinem fünf- oder

sechsfachen Gewicht rauchender Salpetersäure aufgelöst wurde, welche man so lange sieden lässt, bis das Gemenge auf den fünften Theil seines ursprünglichen Volumens reducirt ist, vollständig in Binitrobenzid (Nitrobenzinese) um, das man ganz und völlig rein durch einen Zusatz von Wasser fällt. Der Niederschlag gab mir nach dem Waschen, dem Krystallisiren in Alkohol und dem Schmelzen bei der Analyse folgende Resultate:

I. 658 Substanz gaben:

150 Wasser,

1027 Kohlensäure.

II. 305 gaben 46 Cb. C. feuchten Stickstoff bei 18° und 759,4 Mm. Druck, oder in 100 Theilen:

	I.	II.		Berechnung.
C =	42,70	—	C_{14} =	42,77
H =	2,56	—	H_8 =	2,38
N =	—	17,1	N_4 =	16,83
			O_8 =	38,02
				100,00.

Das Binitrobenzid schmilzt unter 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer nadelförmigen Masse, welche dem Binitrobenzoën vollkommen gleicht. Es löst sich sehr leicht in warmem Alkohol auf und dieser lässt es beim Erkalten in grossen Platten erhalten, welche sich um einige Mittelpuncte in Strahlen ansetzen. Lässt man die Auflösung an der Luft verdunsten, so setzt sich die Substanz in Gestalt langer Nadeln ab.

Nachdem diese Analogie zwischen den Kohlenwasserstoffen gehörig bestimmt ist, wie dem Benzin, dem Cinnamen, dem Cumen *) u. s. w., lauter Körpern, welche aus der Zersetzung einer starken organischen Säure unter dem Einflusse einer Basis im Ueberschusse entstehen, so kann man fragen, ob der Ursprung des Benzoëns nicht auch derselbe ist und ob die Zersetzung irgend einer Säure diese Substanz nicht durch den Verlust einiger ihrer Elemente erzeugen könnte. Zu diesem Zwecke könnte man entweder die Existenz einer der Benzoësäure analogen Substanz und von der Formel $C_{16}H_{16}O_4$ (die mit dem

*) Und selbst dem Anisol von Cahours. (Man sehe d. Journ. Bd. XXIV. S. 354.) Einige noch nicht bekannt gemachte Thatsachen, die mir von diesem Chemiker mitgetheilt wurden, bestätigen diese Behauptung.

benzoësauren Methyles isomerisch ist), welche durch den Verlust der Kohlensäure (C_2O_4) zu $C_{14}H_{16}$ würde, oder annehmen, dass die Zimmtsäure $C_{18}H_{16}O_4$ sich in Kohlenoxyd C_4O_4 und Benzoën $C_{14}H_{16}$ umwandeln würde.

Benzoëäther.

Das zweite Oel, das weniger flüchtige von den beiden, welche sich bei der Destillation des Tolubalsams erzeugen, ist farblos, besitzt einen Aethergeruch, wenn es ganz rein ist, der zugleich an den des Balsams erinnert. Es hat bei 18° eine Dichtigkeit von 1,06 und siedet zwischen 208° und 209°. Seine Zusammensetzung wird durch folgende Analysen bestimmt:

I. 342,2 Substanz gaben:
205 Wasser,
903 Kohlensäure.

II. 525 Substanz gaben:
317 Wasser,
1383 Kohlensäure.

III. 400 Substanz gaben:
255 Wasser.

Diess macht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C =	71,96	71,84	—
H =	6,66	6,70	7,04
O =	22,38	21,46	—
	100,00	100,00.	

Diess leitet auf die Formel:

$$C_{18} = 72,0$$
$$H_{20} = 6,6$$
$$O_4 = 21,4$$
$$\overline{100,0.}$$

Diess ist, wie man sieht, die Formel des Benzoëäthers. Die Dichtigkeit des Dampfes, obwohl ein wenig niedrig wegen der Anwesenheit von Benzoësäure, wovon es schwer ist, diese Substanz zu befreien, bestätigt dieses Resultat. Ausserdem führen alle chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Substanz dahin, sie als identisch mit dem Benzoëäther zu betrachten.

Salpetersäure greift ihn lebhaft an und wandelt ihn in Benzoësäure und in eine andere gelbe amorphe Substanz um, welche dem durch Chlor oder Salpetersäure veränderten Korke gleicht. Ich analysirte diese Benzoësäure und fand folgende Zusammensetzung derselben:

342,5 Substanz gaben:

165 Wasser,

865 Kohlensäure.

Diess macht in 100 Theilen:

					Ber.
C	=	68,85	C_{14}	=	68,87
H	=	5,30	H_{12}	=	4,92
O	=	25,85	O_4	=	26,21
		100,00			100,00.

716 Barytsalz gaben 438 schwefelsauren Baryt oder 40,15 p. C. Baryt. Der benzoësaure Baryt enthält 40,38 p. C. Diess ist daher Benzoësäure.

Wenn man die das benzoësaure Kali und den Ueberschuss des angewandten Kali's enthaltende Flüssigkeit mehrere Male destillirt, indem man jedes Mal nur die ersten Portionen sammelt, und zuletzt eine Destillation über Kalk anstellt, so erhält man eine zwischen 75 und 80° oder ein wenig darunter siedende Flüssigkeit (die Anwesenheit einer grossen Menge von Kalk, die zur Operation erforderlich ist, hinderte mich, diese Temperatur genau zu bestimmen), die entzündlich ist, mit einer blauen Flamme brennt, einen lebhaften Geruch besitzt, sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen lässt und alle Charaktere des Alkohols zeigt. Ich würde sie analysirt haben, um einen vollständigern Beweis von der wirklichen Natur dieser Flüssigkeit zu haben; aber alle die Schwierigkeiten sind bekannt, welche stattfinden, um selbst beträchtliche Mengen von Alkohol gehörig zu reinigen. Es war mir unmöglich, unter den Umständen, worin ich mich befand *), es zu versuchen.

*) Ich sammelte eine gewisse Menge dieses Alkohols, bestimmte seine Dichtigkeit, suchte in den Tabellen von Gay-Lussac seinen Gehalt und fand nach der Analyse für den Kohlenstoff eine etwas höhere Zahl als die ist, welche man aus diesen Daten berechnen kann. Der Grund davon liegt in dem, was ich sogleich sagen werde.

Nachher ist es sehr schwierig, diesem Alkohol ein wenig Benzoëäther oder eine andere ölige Substanz, die er aufgelöst hält, zu entziehen. Jedoch verzweifle ich nicht, wenn ich mir diesen Aether in grösserer Menge verschaffen kann, durch die Analyse des Alkohols, den er giebt, den letzten Beweis für diese Identität beizubringen.

Uebrigens ist die einzige Substanz, welche man mit dem Benzoëäther verwechseln könnte, in dem Falle, der mich beschäftigt, das benzoësaure Methylen, dessen chemische und physikalische Eigenschaften fast dieselben wie die des Benzoëäthers sind und dessen Zusammensetzung in 100 Th. wenig von der dieses Aethers abweicht. Jedoch ist der Kohlenstoff darin geringer, und ich würde schwer einsehen können, wie eine fremdartige Substanz in meinem Oele (die einzige, welche es zurückhalten könnte, ist Benzoësäure, welche weniger Kohlenstoff als dieses enthält), indem man sie für benzoësaures Methylen hält, die darin befindliche Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff vermehren könnte, so dass die Zahlen herauskommen, welche für den Benzoëäther passen.

Ammoniakgas wird von dem Aether des Tolubalsams absorbirt und entwickelt darin eine weisse warzige Substanz, welche beim Zusammentreffen mit Wasser in Aether und Ammoniak zerfällt. Säuren begünstigen diese Reaction.

Etwas Aehnliches geht beim Zusammentreffen mit concentrirtem Kali vor. Der Aether scheint alsdann ganz fest zu werden. Setzt man aber sogleich Wasser zu, so löst sich blos ein Theil auf und der nicht zersetzte Aether fällt zu Boden und verschwindet langsamer. Wird die Flüssigkeit erhitzt, so geht nichts dergleichen vor. Beim Zutritte der Luft reagiren der Alkohol im Entstehungsmomente und das Kali im Ueberschusse auf einander und es bildet sich Aldehydharz, wodurch die Flüssigkeit gefärbt wird.

Um den Benzoëäther aus Tolubalsam zu bereiten, erhitzt man das rohe Oel bis zu 200°. Wenn alsdann die Temperatur langsam bis zu diesem Puncte gebracht wird, so bleibt kein Benzoën mehr in der Flüssigkeit zurück. Man destillirt alsdann dieselbe mehrere Male allein, indem man jedes Mal nur die zwei ersten Drittel sammelt. (Die Rückstände erstarren gewöhnlich bei diesen Destillationen beim Erkalten wegen der

darin enthaltenen Benzoësäure.) Endlich erwärmt man sie lange Zeit gelinde mit Massicot und destillirt sie allein. Ich habe bemerkt, dass wiederholte Destillationen über Massicot diese Substanz verändern und ihr eine andere Zusammensetzung geben können, während ihr Siedepunct aufhört, constant zu sein.

Cahours hat in dem *Bulletin de la Société Philomatique* die Analyse des Oeles bekannt gemacht, das er durch Destillation der von Benzoësäure befreiten Benzoë erhielt. Die Formel, die er daraus zieht, kommt bis auf den Wasserstoff, der etwas zu gering ist, der des Benzoëäthers sehr nahe, und ganz gewiss würden (was mir beim Aether des Tolubalsams begegnet ist), wenn der Substanz durch Destillation über Massicot die Benzoësäure völlig entzogen worden wäre (von der die mit kohlensaurem Natron behandelte Benzoë niemals frei ist), die Analysen von Cahours dazu geführt haben, die Substanz als Benzoëäther zu betrachten. Sie wandelte sich unter dem Einflusse des Kali's völlig in Benzoësäure um, und diese Thatsache, welche bei Annahme der Formel $C_{18}H_{18}O_4$, auf die ihn seine Analysen leiteten, unerklärlich war, würde es nach der andern Hypothese nicht gewesen sein.

Kurzer Rückblick und Schlüsse.

Der Tolubalsam steht in der Mitte zwischen dem Perubalsam, der mir Zimmtsäure zu enthalten scheint, und der Benzoë, in welcher man bis jetzt nur Benzoësäure gefunden hat.

Das Toluöl enthält Benzoësäure und wahrscheinlich einen mit dem Benzoylhydrür isomeren Körper. Letzterer erinnert an die Benzoë. Es enthält ausserdem Cinnameïn, durch welches dasselbe den Producten des Perubalsams und der Zimmtreihe nahe gebracht wird. Der Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{36}$ ist hier etwas dem Tolubalsam Eigenthümliches. Es kommt darauf an, zu wissen, ob er in den anderen Balsamen durch einen analogen oder isomeren Körper dargestellt wird.

Hinsichtlich des Harzes ist es ziemlich schwierig, sich von seinem Ursprunge Rechenschaft zu geben, sei es nun

durch das Cinnamein oder durch den Kohlenwasserstoff des Oeles *).

Man kann sich durch die Formel $C_{18}H_{10}O_{3}$, welche ich für das Harz angenommen habe, seine Zersetzung am Feuer in Kohle, Kohlenoxyd, Wasser, Benzoën und Benzoëäther erklären. Man hat zuerst:

$$9(C_{18}H_{20}O_{4}) = C_{23} + 11(CO) + 18H_{20} + 4(C_{32}H_{26}O_{4}),$$

nachher:

$$C_{32}H_{26}O_{4} = C_{14}H_{16} + C_{18}H_{10}O_{4}, \text{ oder:}$$

C_{23}	=	1725	9,8
$11(CO)$	=	1925	10,8
$18(H_2O)$	=	2025	11,3
$4(C_{14}H_{16})$	=	4600	25,9
$4(C_{18}H_{20}O_{4})$	=	7500	42,2
$9(C_{18}H_{20}O_{5})$	=	17775	100,0.

Wie es auch mit der Zersetzung dieses Harzes sei, so muss man, glaube ich, annehmen, wie es Dumas in der Academie der Wissenschaften ausgesprochen hat, dass der Benzoëäther zum Ursprunge die zuckerhaltigen Flüssigkeiten des Pflanzenreiches hat, deren Gährung den Alkohol der in dem Balsam existirenden Benzoësäure geliefert hat.

Ich füge noch bei, dass der auf diese Weise gebildete Aether recht gut mit anderen Substanzen in Verbindung treten konnte, um dazu beizutragen, das Harz zu bilden. Man sieht selbst, dass die Formel des letztern $C_{18}H_{20}O_{5}$ auf den Gedanken bringen könnte, diese Umwandlung rühre von einer einfachen Oxydation des Benzoëäthers her. Dieses Oxyd könnte sich am Feuer zersetzen, indem es Benzoëäther **) erzeugte

*) Einige Analysen dieser Substanz würden ziemlich gut zu der Formel passen:

C_{22}	=	68,8
H_{24}	=	6,2
O_{6}	=	25,0
		100,0.

Sie scheint mir unwahrscheinlich zu sein. Sie würde sich auf folgende Weise darstellen lassen: $C_{22}H_{24}O_{4} + O_{2}$.

**) Diese Hypothese gestattet eine sehr merkwürdige Vergleichung zwischen dem Tolubalsam und dem Colophonium, indem letz-

und als zufällige Producte und in den weiter oben angegebenen Verhältnissen die von mir erhaltenen Substanzen gäbe.

Welche Wichtigkeit man auch immer meiner Meinung über die Bildung und den Ursprung des Harzes beilegt, durch welches der Benzoëäther die Rolle eines ätherischen Oeles spielt, so glaube ich, dass der Tolubalsam und das Harz nicht die einzigen Körper sind, welche ein freier oder verbundener Aether auf Kosten der freien Pflanzensäure und des in Gährung übergegangenen Zuckers zu bilden gedient hat. Ich habe bereits von dem aus der Benzoë gezogenen Oele gesprochen und dass die Analyse von Cahours nicht dasselbe für Benzoëäther annehmen liess. Einige besondere Umstände in der Arbeit von Plantamour über den Perubalsam liessen mich glauben, dass man ohne Beihülfe des Alkohols Zimmtäther daraus ausziehen könnte. Endlich halte ich dafür, nach dem, was ich bereits aus einer über das Guajacharz angefangenen Abhandlung schliessen konnte, dass die Resultate derselben meiner Meinung günstig sein werden. Diess wird der Gegenstand meiner zweiten Abhandlung sein.

XLIII.

Aus Berzelius's Jahresbericht.

(Die ohne Quellen mitgetheilten Stücke sind Privatmittheilungen an Berzelius.)

Beiträge zur analytischen Chemie.

I. Scheidung des Chlormagnesiums von Chlorkalium und Chlornatrium, von Berzelius (Jahresber. XXI. Heft II. S. 142. Wöhler's Uebersetzung).

Bei Mineral- und Wasseranalysen ist es häufig eine grosse Schwierigkeit, aus den Chlorüren von Alkalien, die bestimmt werden sollen, die letzten Spuren der Talkerde zu entfernen. Dieses geschieht sehr leicht, wenn man die concentrirte Lö-

---

teres bei der Destillation ausser den zufälligen Producten (Wasser und Kohle) mit dem Terpentinöle, als dessen Oxyd das Colophonium betrachtet werden kann, isomerische Substanzen giebt.

sung mit Quecksilberoxyd behandelt und damit eintrocknet. Das Chlormagnesium verwandelt sich in Talkerde und Quecksilberchlorid, welches sich mit den alkalischen Chlorüren zu einem Doppelsalze verbindet. Die Masse wird auf's Neue aufgelöst, filtrirt, zur Trockne verdunstet und zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorids erhitzt. Die Talkerde wird wieder erhalten, wenn man das ungelöste Quecksilberoxyd durch Glühen verflüchtigt hat. Es verdient versucht zu werden, ob nicht Kalkerde und Talkerde auf dieselbe Weise geschieden werden können.

II. Salpetersaures Quecksilberoxydul als Scheidungsmittel, von Berzelius. (Ebend. S. 143.)

Im Allgemeinen bedienen wir uns in der analytischen Chemie zu wenig der Quecksilberpräparate, mit denen doch häufig Scheidungen ausgeführt werden können, wobei das Quecksilber sich durch Glühen verflüchtigen lässt. Vauquelin's sinnreiche Methode, die Chromsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu fällen und den Niederschlag zu glühen, kann in mehreren ähnlichen Fällen mit vielem Vortheil angewandt werden, z. B. zur Bestimmung der Wolframsäure und Antimonsäure, welche sonst so schwierig in einer solchen Gestalt geschieden werden können, dass sich ihr Gewicht bestimmen lässt. Hat man eine Lösung derselben in Alkali, so sättigt man sie mit verdünnter Salpetersäure bis zur angefangenen Fällung und fällt sie dann mit salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, worauf selbst ein wenig von dem Oxydulsalz mit Ammoniak ausgefällt werden kann, der grössern Sicherheit wegen, was jedoch gewöhnlich nicht erforderlich ist. Der gewaschene Niederschlag lässt beim Glühen Wolframsäure und antimonige Säure zurück.

III. Scheidung des Zinks von Nickel oder Kobalt, von Berzelius. (Ebend. S. 143.)

Die Angaben, welche wir über die Scheidung des Zinks von Kobalt und Nickel haben, geben in quantitativer Hinsicht unbefriedigende Resultate. Kalihydrat löst Zinkoxyd aus der Verbindung auf, aber nicht vollständig; man kann die verbundenen Oxyde mit Kalilauge kochen, jedes Mal mit einer gleichen Quantität, und jedes Mal zieht sie eine kleinere Quantität

Zinkoxyd aus als das vorhergehende Mal, aber immer bleibt ein Kobaltoxyd oder Nickeloxyd zurück, welches vor dem Löthrohre mit Soda auf der Kohle einen deutlichen Zinkbeschlag giebt. Durch Erhitzung in einem Strome von Salzsäuregas bis zum anfangenden Glühen bekommt man ein passables Resultat; es destillirt Chlorzink über, aber das zuletzt Uebergehende zieht sich in's Grüne und das Chlornickel wird dennoch nicht zinkfrei. Ausserdem ist dieses aus unlöslich in Wasser und Säuren und bedarf dazu einer mehrtägigen Einwirkung. Aber es kann leichter zersetzt werden durch Vermischung mit kohlensaurem Natron, Verdunstung bis zur Trockne und gelinde Glühung.

Ich habe folgende Methode zur vollständigen Scheidung des Zinkoxyds aufgefunden, welche vollkommen ihrem Zwecke entspricht. Der grösste Theil des Zinkoxyds wird mit kaustischem Kali ausgekocht und aus diesem wieder abgeschieden. Das Ungelöste wird anfangs mit kaltem und darauf mit kochendem Wasser gewaschen, bis aller Kaligehalt ausgezogen worden ist. Darauf wird das Oxyd geglüht, gewogen, in einem Porcellantiegel mit pulverisirtem reinem Zucker (der beim Verbrennen keine Asche zurücklässt, weshalb er aus einer Lösung in Alkohol umkrystallisirt sein muss) vermischt, und der Zucker durch vorsichtige Erhitzung verkohlt. Dann setzt man den Tiegel mit seinem Deckel in ein Bad von Magnesia in einen grössern, ebenfalls bedeckten Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Ich habe dabei einen tragbaren Luhme'schen Ofen angewandt. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt; Nickel und Kobalt bleiben mit Kohle verbunden zurück und das Zink raucht vollständig weg. Die zurückbleibenden Metalle werden in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in einem gewogenen Platintiegel im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand stark geglüht und gewogen. Der Verlust an Gewicht ist das weggetriebene Zinkoxyd.

Eine Hauptbedingung für diese Methode ist das vorhergehende vollständige Auswaschen des Oxyds, weil, wenn es kalihaltig ist, das Kali auf die Glasur des Porcellantiegels einwirkt; aus dem geglühten Oxyd kann dann mit kochendem Wasser eine Spur Kali ausgezogen werden. Man thut daher mmer gut, das gemischte Oxyd, nachdem es ausgewaschen und

geglüht worden ist, mit kochendem Wasser auf einen Kaligehalt zu prüfen, welcher dann ausgezogen werden kann, bevor es zu der Glühungsprobe gewogen wird.

IV. Eine andere Methode, von Ullgren. (Ebend. S. 145.)

Einer andern Methode hat sich Ullgren bedient. Er fällt die gemischten und aufgelösten Oxyde von Nickel, Kobalt und Zink, die vorher von Erden und anderen Metalloxyden befreit worden sein müssen, mit kohlensaurem Natron, verdunstet sie damit bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, so dass davon durch Wasser mit dem kohlensauren Natron nichts wieder aufgelöst wird. Die Oxyde werden gesammelt, gewaschen, gewogen und in einer an einem Barometerrohre ausgeblasenen Kugel mittelst Wasserstoffgas reducirt, aber nur bei anfangender Glühhitze; sobald die Bildung von Wasser aufhört, lässt man die reducirte Masse in einem fortfahrenden Strome von Wasserstoffgas erkalten. Jetzt wird das Rohr an einem Ende zugeschmolzen und mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak gefällt, verkorkt und 24 Stunden lang in gelinder Wärme gelassen, z. B. bei +40°. Das Zinkoxyd, welches auf diese Weise nicht reducirt worden ist, löst sich in dem kohlensauren Ammoniak vollkommen auf, und das Nickel, so wie Kobalt, welche nun zinkfrei zurückgeblieben sind, werden mit kohlensaurem Ammoniak gewaschen. Die Ammoniaklösung lässt beim vorsichtigen Verdunsten das Zinkoxyd zurück, welches geglüht und gewogen wird. Nickel und Kobalt werden in Salpetersäure aufgelöst und auf die gewöhnliche Weise geschieden. Zu diesem Versuche ist es erforderlich, dass das Oxyd, welches zur Reduction angewandt wird, fein vertheilt sei, so dass alles Zinkoxyd von dem kohlensauren Ammoniak berührt wird; ist es dieses nicht, so muss es vorher zum feinsten Pulver gerieben werden.

V. Scheidung der Talkerde von Kobalt und Nickeloxyd, von Ullgren. (Ebend. S. 146.)

Ullgren scheidet die Oxyde des Nickels und Kobalts von Talkerde auf folgende Weise:

Die gemeinschaftliche Auflösung wird durch ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kali und Kalihydrat gefällt. Dadurch

fallen Kobalt und Nickel als Superoxyde nieder, vermischt oder verbunden mit Talkerdehydrat. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen und bei +30 — 40° noch feucht mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, die man im Ueberschusse hinzusetzt, digerirt. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von Mg Cl + 3Hg Cl und die Talkerde wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird. Die Lösung und das Waschwasser werden in einem gewogenen Porcellantiegel zur Trockne verdunstet, darauf das Quecksilberchlorid durch Erhitzung ausgetrieben und der Rückstand mit reiner Salpetersäure übergossen, welche im Wasserbade abgedunstet wird unter Entwickelung von Chlor und Stickoxyd. Die dabei zurückbleibende salpetersaure Talkerde wird nun geglüht und gewogen. Die Oxyde von Nickel und Kobalt werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf gewöhnliche Weise geschieden.

VI. Scheidung des Nickels und Kobalts von Mangan, von Ullgren. (Ebend. S. 147.)

Ullgren scheidet ferner Mangan von Nickel und Kobalt auf folgende Weise: Die gemeinschaftliche Auflösung dieser Oxyde wird mit unterchlorigsaurem Kali und Kalihydrat gefällt, wobei sie als Superoxyde niederfallen. Ein wenig Mangan bleibt als Säure in der Lösung zurück, welches durch Vermischung der abfiltrirten Lösung mit Alkohol oder Ammoniak und Kochen mit Leichtigkeit ausgefällt wird. Die gewaschenen Superoxyde werden dann in einem Platingefäss in reiner, vollkommen kieselsäurefreier, aber verdünnter Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse versetzt und das Gemisch bis nahe zum Kochen erhitzt. Bei der Auflösung in Fluorwasserstoffsäure entwickelt sich Sauerstoffgas aus den Superoxyden von Nickel und Kobalt, und ein Theil des gelösten Manganfluorids wird in Mangansuperfluorid verwandelt. Das Ammoniak reducirt beim Erhitzen sowohl dieses, als auch eine Portion Kobaltfluorid, so dass Manganoxyd allein gefällt wird und Kobalt- und Nickelfluorür sich in der Ammoniakflüssigkeit auflösen. Die Methode erfordert, dass man mit einem Trichter von reinem Silber versehen sei zur Filtrirung der Lösung und Auswaschung des Manganoxyds,

so wie auch, dass man das Durchgehende in einem Gefäss von Platin aufsammle, weil Glas und Porcellan nicht angewandt werden können. Das Manganoxyd soll auf diese Weise frei von einer Einmischung von Nickel und Kobalt erhalten werden. Die Lösung in Ammoniak wird verdunstet, das Fluor durch Schwefelsäure ausgetrieben u. s. w.

VII. *Quantitative Scheidung von Blei und Wismuth, von Ullgren. (Ebend. S. 148.)*

Ullgren giebt an, dass Blei und Wismuth mit Leichtigkeit auf die Weise geschieden werden können, dass man die mit kohlensaurem Ammoniak gefällten Oxyde in Essigsäure auflöst und in diese Auflösung gewogenes reines ausgewalztes und an der Oberfläche völlig metallisches Blei stellt, so dass dieses gegen den Zutritt der Luft genau von der Flüssigkeit bedeckt wird. Das Gefäss wird verschlossen und einige Stunden lang hingestellt. Das Blei scheidet das Wismuth metallisch aus, welches niederfällt. Sobald alle Ausscheidung aufgehört hat, wird das auf dem Bleistreifen sitzende Wismuth abgespült und der Bleistreifen getrocknet und gewogen. Das Wismuth wird auf ein Filter genommen, mit gekochtem und wieder erkaltetem destillirtem Wasser gewaschen, in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand geglüht und als Wismuthoxyd gewogen. Die Bleilösung wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, geglüht und gewogen. Der Gewichtsverlust des angewandten metallischen Bleies weist aus, wie viel Bleioxyd von diesem hinzugekommen ist.

VIII. *Löslichkeit des Eisenoxyds in kohlensaurem Ammoniak, von Berzelius. (Ebend. S. 149.)*

Wöhler *) hat bemerkt, dass frisch gefälltes Eisenoxydhydrat vollkommen in kohlensaurem Ammoniak auflöslich ist, wenn dieses in hinreichender Quantität hinzugesetzt wird. Es ist lange bekannt gewesen, dass sich das Hydrat des Eisenoxyds in den Bicarbonaten der Alkalien auflöst. Inzwischen hat man keine besondere Aufmerksamkeit auf diese Löslichkeit

*) Ann. der Pharm. XXXIV. 235.

in kohlensaurem Ammoniak gerichtet, welche als ein Hinderniss für die Ausfällung des Eisenoxyds durch kohlensaures Ammoniak erscheinen muss, die bei der Analyse von Mineralien, die Talkerde und zugleich Thonerde enthalten, oft nothwendig ist. Ich habe jedoch gefunden, dass die Lösung in kohlensaurem Ammoniak, ein wie grosser Ueberschuss von diesem auch angewandt worden sein mag, durch hinreichende Verdünnung mit Wasser vollkommen ausgefällt wird, so dass sich bei der Verdunstung des Ammoniaks keine Spur von Eisenoxyd absetzt und kein Eisen in der Flüssigkeit mehr aufgelöst befindet.

IX. *Verhalten des Schwefelwasserstoffes zu einer sauren Lösung von Zinkoxyd und Arseniksäure, von Wöhler. (Ebend. S. 150.)*

Wöhler hat ferner gefunden, dass, wenn Zinkoxyd und Arseniksäure zugleich in einer sauren Lösung in einer Mineralsäure enthalten sind und Schwefelwasserstoff in dieselbe geleitet wird, der ganze Zinkgehalt bei hinreichend vorhandener Arseniksäure, wie gross der Ueberschuss von Säure auch sein mag, in Gestalt eines gelben Pulvers niederfällt, welches $\overset{\prime}{Zn}\,\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\bar{A}s}$ ist. Wird aber die Arseniksäure vorher durch schweflige Säure reducirt zu $\overset{\cdots}{\bar{A}}s$, so fällt nur $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{A}}s$ ohne Einmischung von Schwefelzink nieder.

Neue Mineralien.

I. *Andesin, von Abich. (Berzelius's Jahresbericht XXI. Heft II. S. 167.)*

Abich hat unter dem Namen *Andesin* ein Mineral von den Anden analysirt, welches früher *Pseudoalbit* genannt wurde, weil es in krystallisirter Gestalt den Zwillingskrystallen des Albits sehr ähnlich ist; aber sein Bruch zeigt weniger deutliche Durchgänge wie der des Albits, die Bruchfläche ist unbestimmter und weniger scharfkantig. Das Mineral sitzt in einer weisslich-grauen Masse, die *Andesit* genannt ist und 3,5924 spec. Gew. hat, gemengt mit Hornblende und Quarz, in welchen ausgeschlagene Krystalle glänzende Eindrücke zurücklassen. Spec. Gew. = 3,7328, es ist also grösser wie das des Albits. Schmilzt

in dünnen Splittern vor dem Löthrohre, und in Körnern sintert es zu einer mit Blasen gefüllten Schlacke. Die Analyse mit kohlensaurem Baryt gab:

		Sauerstoffgehalt.		
Kieselsäure	59,60	—	30,90	8
Thonerde	21,28	11,22	11,70	3
Eisenoxyd	1,58	0,48		
Kalkerde	5,77	1,61	3,79	1
Talkerde	1,08	0,37		
Natron	6,53	1,65		
Kali	1,08	0,16		

$=rS_2 + 3KS_2$. Es ist also ein Leucit, in welchem das Kali grösstentheils gegen Kalk und Natron umgewechselt ist.

II. *Leucophan*, von Erdmann. (*Ebend. S. 168.*)

Ich erwähnte im vorigen *Jahresberichte S. 214* in der Kürze eines von Esmark d. J. gefundenen Minerals, des *Leucophans.* Dieser Name ist ihm nicht von Tamnau, von dem diese Notiz herrührte, sondern von Esmark gegeben worden. Dieses Mineral ist nun von Erdmann *) analysirt worden. Es findet sich auf einem Felsen im Meere, Lammön oder Lamansskärett genannt, gleich unter Stockön an der Mündung des Langesundsfjord in Norwegen. Es kommt im Syenit vor, auf der Westseite der Klippe, begleitet von Aegirin, Albit, Eläolith, Körnern von Yttrotantal und einem andern neuen Mineral, welchem Erdmann den Namen *Mosandrit* gegeben hat **). Es ist schwer zu bekommen.

Es ist selten regelmässig krystallisirt, hat aber 3 deutliche Durchgänge. Die Krystallform ist von L. J. Wallmark untersucht worden. Man kann daraus ein vierseitiges Prisma mit Winkeln von 53°, 24,7′ und 36°, 26,3′ ausschlagen, welches dem triklinometrischen Systeme anzugehören scheint. Die Farbe

---

*) *K. V. ac. Handl. 1840.* In Betreff dieses Verfassers der in dem Artikel *Mineralogie* angeführten Analysen muss ich bemerken, dass er nicht der Prof. Erdmann in Leipzig ist, sondern ein schwedischer Erdmann, Beamter beim Königl. Bergcollegium. Beide stammen jedoch aus einer Familie.

**) S. unten VIII.

variirt von blass schmuzig-grün bis schwach weingelb, dünne Splitter sind durchscheinend und farblos. Die Durchgangsflächen sind glasglänzend. Giebt ein weisses Pulver, hat grosse Zähigkeit, phosphorescirt bläulich, sowohl bei starken Hammerschlägen, als auch beim Erhitzen. Wird durch Erwärmung schwach elektrisch, ist idioelektrisch. Die Härte steht dem Flussspath nahe, ist aber etwas geringer. Spec. Gew. = 2,974. Schmilzt vor dem Löthrohre zu einer klaren, in's Violette sich ziehenden Perle, die trübe geflattert werden kann und darauf schwierig klar erhalten wird. Von Phosphorsalz wird es mit Zurücklassung von einem Kieselskelet aufgelöst. Von Borax wird es in Menge und leicht zu einem klaren amethystfarbenen Glase aufgelöst. Giebt mit wenig Soda eine trübe Kugel, die mit mehr in die Kohle geht. In einem Rohre mit Phosphorsalz giebt es Fluorkieselgas. Es besteht aus:

	Gef.	Sauerstoffgehalt.		Ber.
Kieselsäure	47,82	24,84	7	49,20
Beryllerde	11,51	3,58	1	11,73
Kalkerde	25,00	7,25	2	25,10
Manganoxydul	1,01			1,04
Kalium	0,26			0,16
Natrium	7,59		2	7,10
Fluor	6,17			5,87.

Diess giebt ganz ungezwungen die Formel $2\mathrm{NaFl}+\ddot{\mathrm{G}}\,\dddot{\mathrm{Si}}+6\dot{\mathrm{Ca}}\,\dddot{\mathrm{Si}}$ oder $2\mathrm{NFl}+3(\mathrm{GS}+2\mathrm{CS}_3)$.

Die Beryllerde ist bei dieser Analyse nach der S. 141 angeführten neuen Methode abgeschieden worden.

*III. Aphrodit, von Berlin. (Ebend. S. 170 *).)*

Berlin hat eine Untersuchung über die in Schweden vorkommenden, für Meerschaum gehaltenen Mineralien angestellt. Die von Taberg in Wermeland und von Salm hatten ganz die Zusammensetzung des Serpentins und sind also nichts Anderes als Serpentin in meerschaumartiger Aggregationsform. Aber der sogenannte Meerschaum von Langbanshyttan, welcher im Uebrigen den vorhergehenden gleicht, hatte eine andere

---

*) *Kong. Vetensk. acad. Handlingar 1840.*

Zusammensetzung, und er wurde wegen seiner Aehnlichkeit mit Meerschaum *Aphrodit* (von ἀφρός, Schaum) genannt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

				Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	51,55	51,58	—	26,79	8
Manganoxydul	1,62	1,49	0,34		
Eisenoxydul	0,59	0,55	0,13	13,65	4
Talkerde	33,72	34,07	13,18		
Thonerde	0,20	0,13	—	—	—
Wasser	12,32	11,34	—	10,07	3.

Diess giebt die Formel $4MS_2+3aq$. Wir haben also nun 3 natürliche Verbindungen des Talkerdebisilicates mit ungleichem Wassergehalt, nämlich:

Pikrosmin	$2MS_2 + aq$,
Pikrophyll	$3MS_2 + 2aq$,
Aphrodit	$4MS_2 + 3aq$.

*IV. Saponit, von L. Svanberg. (Ebend. S. 170 *).)*

L. Svanberg hat ein Mineral aus dem Kirchspiel Svärdsjö in Dalarna, woselbst es in den Gruben Bruksved und Svartvik vorkommt, beschrieben und analysirt. Am letztern Orte findet es sich in zollbreiten Nestern und ist so, wie es in der Gebirgsart sitzt, weich und zusammenhängend wie Butter oder Seife, welche Beschaffenheit die Benennung veranlasste. Es erhärtet an der Luft und bildet theils weiche Klumpen, die von den Nägeln leicht Eindrücke annehmen, theils zerfällt es zu Pulver. Es ist entweder weiss oder es zieht sich theils in's Gelbe, theils in's Rothe, giebt beim Drucke mit einem harten Körper einen polirten Strich, fühlt sich fettig an und haftet an der Zunge. Giebt vor dem Löthrohre reichlich Wasser und schwärzt sich, wie die Talkarten im Allgemeinen; giebt Zeichen von anfangendem blasigem Schmelzen, löst sich leicht in Borax, so wie auch in Phosphorsalz, aber mit Zurücklassung eines Kieselskelets, und in Soda zu einem trüben Glase.

Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

*) *K. V. ac. Handl. 1840.*

			Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	50,8	—	26,44	5
Talkerde	26,5	10,26 }	10,47	2
Kalkerde	0,7	0,21 }		
Thonerde	9,4	4,39 }	5,02	1
Eisenoxyd	2,0	0,63 }		
Wasser	10,5	—	9,24	2
	99,9			

$= 2MS_2 + AS + 2aq.$

*V. Rosit, von Svanberg. (Ebend. S. 171 *).)*

Unter dem Namen *Rosit* hat L. Svanberg ein rothes Mineral beschrieben, welches in Åkers Kalkbruch vorkommt und welches bisher für Amphodelit gehalten worden ist, dem es im Ansehen vollkommen ähnlich ist. Seine Farbe ist blass rosenroth bis dunkelroth. Es sitzt in spathigem Kalkstein eingesprengt, oft in Körnern, die nur die Grösse von Hanfsamen haben, selten in grösseren Partien. Ist nicht krystallisirt, hat aber einen krystallinischen Bruch mit natürlichen spiegelnden Durchgängen. Ist weniger hart als Kalkspath, aber härter als Gips. Spec. Gew. = 2,72. Giebt vor dem Löthrohre im Kolben Wasser und verliert die Farbe. Schmilzt sehr schwierig zu einer weissen Schlacke, die nicht zur Kugel gebracht werden kann. Löst sich mit Blasenwerfen in Borax, schwierig in Phosphorsalz, das Ungelöste rundet sich in der Perle und wird weiss. Es wird von Soda leicht aufgelöst und durch mehr Soda nicht strengflüssiger. Vom Amphodelit ist es leicht zu unterscheiden. Der Rosit wird vom Flussspath geritzt, aber der Amphodelit ritzt Flussspath. Der Amphodelit ist viel strengflüssiger, lässt sich nur mit wenig Soda schmelzen und wird durch einen grössern Zusatz von Soda zu einer unschmelzbaren Schlacke. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	44,901	—	23,333	8
Thonerde	34,506	16,116 }		
Eisenoxyd	0,688	0,211 }	16,370	6
Manganoxyd	0,191	0,043 }		
Latus	80,286			

*) K. V. ac. Handl. 1840.

			Sauerstoffgehalt.	
Transport	80,286			
Kali	6,628	1,124	2,930	1
Natron	Spur			
Kalkerde	3,592	0,859		
Talkerde	2,498	0,943		
Wasser	6,333	—	5,804	2
	99,337			

$= \begin{matrix}K\\C\\Mg\end{matrix} S_2 + 6 A S + 2aq$. Aehnlich beschaffene rothe Körner hat Svanberg auch in dem Kalke von Baldurstad gefunden.

Auch von Tunaberg und Kärrgrufvan hat L. Svanberg ein ähnlich aussehendes Mineral erhalten, dessen Analyse in der Art und Quantität der Bestandtheile mit der vorhergehenden Analyse so nahe übereinstimmte, dass er es, wiewohl sie nicht vollständig war, doch für zweifelhaft hält, ob es eine andere Species ausmache. Die Analyse gab:

			Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	44,128	—	22,931
Thonerde	35,115	16,401	16,696
Eisenoxyd	0,961	2,95	
Manganoxyd	Spur		
Kali	6,734	1,148	3,253
Kalkerde	5,547	1,558	
Talkerde	1,428	0,553	
Wasser	5,292		4,7
	99,205.		

VI. Praseolith, von Erdmann. (Ebend. S. 173.)

Unter dem Namen *Praseolith* *) hat Erdmann **) ein Mineral beschrieben von Bräkke, im Kirchspiel Bamla, 1 Meile

---

*) T. Thomson hat eines Minerals von Kilpatrick Hills bei Glasgow erwähnt, welches einen Gang von 1 Zoll Breite ausfüllt, lauchgrün und so weich wie Talk ist. Es besteht aus lose zusammenhängenden Fasern und lässt sich leicht zwischen den Fingern zerreiben. Hat 2,311 spec. Gew. Er hat die Analyse nicht mitgetheilt, aber wohl die daraus abgeleitete Formel, welche so aussieht:

$$3(\tfrac{3}{4}M + \tfrac{1}{4}A)\, S_1\tfrac{1}{2} + fS_1\tfrac{1}{2} + 4\tfrac{1}{2}aq.$$

Er hat es *Prasolite* genannt. *(L. and E. Phil. Mag. XVII. 416.)*

**) *K. V. acad. Handl. 1840.*

südöstlich von Brevig in Norwegen. Es ist vom Pastor Esmark entdeckt worden. Er sitzt in Granit und Chlorit, Titaneisen und Turmalin sind seine Begleiter. Es ist unregelmässig krystallisirt, scheint vierseitige Prismen zu bilden, die jedoch oft sechs-, acht- bis zwölfseitig erhalten werden, die Kanten und Ecken abgerundet, gleichsam geflossen. Farbe grün, hellgrün bis dunkelgrün. Hat nur einen Durchgang, einen splitterigen und flachmuschligen Bruch, wenig Glanz, die Härte zwischen Flussspath und Kalkspath, giebt ein hellgrünes Pulver. Spec. Gew. = 2,754. Giebt vor dem Löthrohre ein nicht saures Wasser, schmilzt sehr schwierig an dünnen Kanten zu einem blaugrünen Glase. Löst sich mit Eisenfarbe in Borax und Phosphorsalz, lässt bei dem letztern ein Kieselskelet zurück, schmilzt schwierig mit Soda zu einem erbsengelben grünlichen Glase. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	40,94	—	21,268	3
Thonerde	28,79	—	13,746	2
Eisenoxydul	6,96	1,584		
Manganoxydul	0,32	0,071	6,969	1
Talkerde	13,73	5,314		
Wasser	7,38	—	6,560	1
Bleioxyd, Kupferoxyd, Kalkerde, Kobaltoxyd	0,50	—	—	—
Titansäure	0,40	—	—	—
	99,02			

$$= \left.\begin{matrix} Mg \\ F \\ mn \end{matrix}\right\} S + 2 As + aq.$$

VII. Esmarkit, von Erdmann. (Ebend. S. 174.)

Unter dem Namen *Esmarkit* (dem Pastor Esmark zu Ehren) hat Erdmann ein anderes neues Mineral beschrieben und analysirt, welches etwa 100 Schritte von dem letztern und ebenfalls in Granit vorkommt. Es bildet oft grosse unregelmässige Krystalle, die prismatisch zu sein scheinen, mit abgerundeten Kanten und Ecken und meistens bekleidet mit einer Glimmerhaut. Die Krystalle haben einen deutlichen Durchgang, rechtwinklig gegen die Hauptaxe, und auf diesem schwachen

Perlmutterglanz. Der Längenbruch ist uneben und fettglänzend. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew. = 2,709. Giebt vor dem Löthrohre Wasser und wird blaugrau. Schmilzt nur in dünnen Kanten zu einem grauen Glase. Löst sich in Phosphorsalz und Borax mit Eisenfarbe. Giebt mit Soda eine gelbe Schlacke. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	45,97	—	23,880	5
Thonerde	32,08	—	14,982	3
Talkerde	10,32	3,994 }		
Eisenoxydul	3,83	0,871 }	4,956	1
Manganoxydul	0,41	0,091 }		
Wasser	5,49	—	4,879	1
Kalk, Oxyde von Blei, Kupfer, Kobalt und Titan	0,45	—	—	—
	98,55			

$= \begin{matrix}M\\F\\mn\end{matrix} S_2 + 3AS + aq$. Es kann also als wasserhaltiger Dichroit oder als Fahlunit mit dem halben Wassergehalte des letztern betrachtet werden.

VIII. *Mosandrit, von Erdmann. (Ebend. S. 178.)*

Ich führte beim Leucophan an, dass Erdmann als Begleiter dieses Minerals noch ein anderes neues gefunden habe, welches er, dem Entdecker des Lanthans, Hrn. Mosander zu Ehren, *Mosandrit* genannt hat. Dieses Mineral ist kieselsaures und titansaures Cer- und Lanthanoxyd. Es kommt auf Lammanskäret sparsam vor, begleitet von Albit, Aegirin, Titaneisen und violettem Flussspath. Es ist theils krystallisirt in platten, undeutlich ausgebildeten Prismen, theils derb, mit einer Anlage zur stengligen Absonderung. Es hat einen deutlichen und mehrere undeutliche Durchgänge. Der erstere hat zwischen Glas- und Fettglanz, die letzteren haben Harzglanz. Die Farbe ist dunkel rothbraun, in dünnen Splittern durchscheinend heller roth. Giebt ein graubraunes Pulver, ist hart wie Flussspath. Hat 2,93 — 2,98 spec. Gew. Giebt vor dem Löthrohre viel Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirt. Wird beim Glühen braungelb, schmilzt vor dem Löthrohre leicht mit Aufblähen zu einer braungrünen halbglänzenden Perle. Löst sich leicht in Borax zu einer amethystfarbenen Perle, die im

Reductionsfeuer gelblich, fast farblos wird. In Phosphorsalz löst es sich schwieriger, mit Zurücklassung eines Kieselskelets. Im Reductionsfeuer zeigt das Glas die Farbe des Titanoxyduls. Giebt mit Soda auf Platin Grün. Der Mosandrit wird durch Salzsäure vollständig zersetzt, mit Zurücklassung von Kieselerde; in der Wärme wird Chlor entwickelt und die Farbe der Lösung geht aus dem Dunkelrothen in Gelb über. Die der Quantität nach noch nicht bestimmten Bestandtheile sind: Kieselsäure, Titansäure, Ceroxyd, Lanthanoxyd, Manganoxyd, Kalkerde, wenig Talkerde und Kali, Wasser. Die vier ersten Bestandtheile machen den grössten Theil davon aus.

IX. *Nickelhaltiger Magnetkies*, *von Berzelius*. (*Ebend. S. 184.*)

Ich *) habe einen Magnetkies von Klefva in Alsheda in Småland analysirt. Er ist derb, ohne Zeichen von Krystallisation, mit eingesprengten feinen Granatkörnern, hat eine dunkelgelbe Farbe, starken Metallglanz, eine Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Das Pulver davon ist schwarz. Spec. Gew. = 4,674. Verliert beim Glühen in Wasserstoffgas unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas 3,75 an Gewicht. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Eisen	57,643
Nickel	3,044
Kobalt	0,094
Mangan	2,223
Kupfer	0,447
Schwefel	36,089
Granatpulver	0,460
	100,000.

Da die Analyse eigentlich nur einen technischen Zweck hatte, so wurde der Schwefel blos nach dem Verluste bestimmt, daher die gerade Summe im Resultate der Analyse. Der Schwefelgehalt ist zu gering, um die gewöhnliche Formel des Magnetkieses zu geben mit dem Eisen und dem Schwefel gegen die übrigen Metalle, woraus folgt, dass die Sulfurete der letzteren mit dem Fe Doppelsulfurete gebildet haben müssen,

---

*) *K. V. acad. Handl. 1840.*

mit denen der Magnetkies gemischt ist, und nach einigen Proben mit verschiedenen Erzstufen will es scheinen, dass diese Mischung nicht an allen Stellen gleichförmig ist.

X. Analyse des Feuersteines, von Berzelius. (Ebend. S. 187.)

Aus Klaproth's Untersuchung ist es bekannt, dass der Feuerstein Kalkerde enthält. Bei Untersuchung eines Feuersteines aus dem Kreidelager bei Limhamm in Schonen *), wobei der Feuerstein in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst wurde, fand ich auch Kali darin. Auf 1000 Th. geglühten Feuerstein erhielt ich 1,17 Th. Kali und 1,13 Kalkerde mit Spuren von Eisenoxyd und Thonerde, so wie ausserdem eine geringe Menge von einem kohlehaltigen, ohne Rückstand verbrennbaren Körper, von dem vermuthlich die dunkle, dem Rauchtopas ähnliche Farbe des Feuersteines herrührt.

Diese Analyse geschah in der Absicht, um die Ursache der Verwitterung eines an der Oberfläche verwitterten Feuersteinmessers auszumitteln, eine Veränderung, welche man nicht selten auch an der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzten Feuersteinen beobachtet. Es zeigte sich, dass der innere, nicht verwitterte Theil dieses Feuersteinmessers auf 1000 Th. 1,34 Th. Kali, 5,74 Th. Kalkerde und 1,2 Th. Eisenoxyd und Thonerde enthielt. Der verwitterte Theil dagegen, welcher sich leicht in Gestalt eines Mehles abschaben liess, enthielt auf 1000 Th. 3,2 Th. Kali und 3,2 Th. Kalkerde, woraus es scheinen will, als habe die Verwitterung ihren Grund in einer langdauernden Einwirkung von einer kalihaltigen Flüssigkeit, welche allmählig die Kalkerde gegen Kali auswechselt. Die Verwitterung war progressiv vor sich gegangen, so dass sie offenbar auch schon auf dem noch zusammenhängenden Theile des Feuersteines angefangen und hier rund herum einen weissen Streifen von 0,3 bis 0,4 Decimallinie Breite gebildet hatte.

XI. Albit, von Erdmann. (Ebend. S. 192.)

Eine Analyse von Erdmann, die er mit einem Albit aus der Gegend von Brevig in Norwegen angestellt hat, gab:

---

*) *K. V. acad. Handl. 1840.*

			Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	69,11	—	35,89	12
Thonerde	19,34	9,03	9,22	3
Eisenoxyd	0,62	0,19		
Natron	10,98	2,81	2,92	1.
Kali	0,65	0,11		
Manganoxydul, Talkerde	Spur	—	—	—
	100,70			

$= {N \atop K} S_3 + 3 AS.$

XII. Soapstone, von Svanberg. (Ebend. S. 199.)

L. Svanberg *) hat zur Vergleichung mit dem von ihm entdeckten Saponit den *Soapstone* von Cornwall analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt.	
Kieselsäure	46,8	24,32	12
Talkerde	33,3	13,10	7
Kalkerde	0,7		
Eisenoxyd	0,4		
Manganoxyd	Spur	3,87	2
Thonerde	8,0		
Wasser	11,0	9,86	5

$=(2A\,S + 3MS + aq) + 4(M\,S_2\,aq).$

XIII. Natürliches Jodnatrium, von Hayes. (Ebend. S. 217, aus Sillim. Journ. XXXVIII. S. 410.)

Hayes giebt an, dass er in dem natürlichen salpetersauren Natron, aus der Provinz Tarapuca, Körner von Jodnatrium oder Jodkalium gefunden habe.

XIV. Meteoreisen von Tennesee, von Troost. (Ebend. S. 222, aus Sillim. Journ. XXXVIII. 250.)

Troost hat ein Meteoreisen von Tennesee analysirt. Es besteht hauptsächlich aus einem Nickeleisen, welches durch Auflösung in Salzsäure, Oxydirung mit Salpetersäure und Vermischung mit Ammoniak im Ueberschusse analysirt wurde. Es bestand aus 87,0 Eisen, 12,0 Nickel und 0,5 Kohle. Dieser

*) *K. V. acad. Handl. 1840.*

gewöhnlich grosse Nickelgehalt ist in der That noch grösser gewesen, weil auf diese Weise Nickeloxyd mit dem Eisenoxyd verbunden zurückbleibt. Es enthielt ausserdem viele Graphitblättchen, die abgeschieden werden konnten und aus 96,5 Kohle und 3,0 Eisen bestanden. Auch Magnetkies war darin und das Ganze auswendig mit einem Ueberzuge von Ocher bedeckt.

LXIV.

Untersuchung einiger vulcanischen Quellenabsätze von den azorischen Inseln.

Von

HOCHSTETTER aus Esslingen.

Auf der Insel Flores, der westlichsten der Azoren, sammelte ich von dem Niederschlage einer Mineralquelle, welche zwischen basaltischen und trachytischen Gesteinen zum Vorschein kommt. Der Geschmack des Wassers deutet auf einen ziemlich starken Kohlensäure- und Eisengehalt. Die Niederschläge fanden sich in grösserer Menge und dickeren Schichten erst in einiger Entfernung von dem Orte, wo die Quelle zu Tage kam.

Die gesammelten Proben waren ziemlich zusammenhängend und zeigten deutlich Ablagerung in Schichten, sowohl in der Farbe als im Gefüge; zwischen den Fingern ist die Masse leicht zu feinem Pulver zerreiblich, sie hat fast ganz das Ansehen und die Eigenschaft des Klebschiefers, stark an der Zunge zu kleben.

In verdünnter Salzsäure lösten sich nur 13 p.C. auf, aus Eisenoxyd und wenig Thon- und Kalkerde bestehend; der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil wurde genauer untersucht und es ergab die Analyse des in verdünnter Salzsäure unlöslichen Theils in 100 Gewichtstheilen:

Kieselsäure	67,6
Eisenoxyd	21,0
Thonerde	10,2
Kalkerde	1,0
	99,8.

Der Sauerstoffgehalt der Basen verhält sich hier fast genau

zu dem der Kieselsäure = 1:3, so dass der unlösliche Theil des Quellenabsatzes als eine neutrale kieselsaure Verbindung anzusehen ist.

Da wir in diesem Niederschlage die Hauptbestandtheile der basaltischen Gesteine haben, so ist klar, dass die Kohlensäure des Wassers zerstörend auf diese Gesteine gewirkt hat, indem sie so viel Eisen auflöste, als ungebunden an Kieselsäure vorhanden war, und dieses bei Zutritt der atmosphärischen Luft wieder abgab. Durch diese Einwirkung wurde der Zusammenhang des Gesteines aufgehoben, welches gleichsam nur in anderer Form aus dem Wasser, das einen Theil aufgelöst, theils suspendirt enthielt, sich absetzte.

Von den höchst merkwürdigen und in ihren Bestandtheilen sehr verschiedenen heissen Mineralquellen der azorischen Insel St. Miguel hatte ich sorgfältig von den meisten dieser Quellen Niederschläge gesammelt, deren Analyse ich für sehr wichtig hielt; leider gingen mir diese verloren. Dagegen analysirte ich zwei Gesteine, deren Ursprung ohne Zweifel von heissen Quellen herrührt; sie sind auf einer und derselben Stelle auf der Insel Terceira bei der sogenannten „Furnas“ gesammelt, wo noch Spuren von vulcanischer Thätigkeit, Ausströmen von schwefelwasserstoffhaltigen Wasserdämpfen, sichtbar sind; der Localität nach zu urtheilen, haben aus denselben Oeffnungen früher bedeutende Ergiessungen von Wasser stattgefunden.

Das eine dieser Mineralien besteht aus einer feurig rothen, leicht zerreiblichen und stark abfärbenden Masse, die man auf den ersten Anblick als sehr eisenoxydhaltig erkennen muss. Wirklich ergab auch die Analyse, dass diese Masse aus fast reinem Eisenoxyd mit sehr wenig Kieselsäure und Thonerde bestand.

Das andere Mineral, weniger zerreiblich, aber auch von erdiger Beschaffenheit, war gelblich-weiss, durch eingesprengten Schwefel von etwas krystallinischem Gefüge mit deutlichen Spuren von Eisenoxyd. Die Analyse ergab in 100 Theilen:

Schwefel	22,2
Kieselsäure	77,05
Eisenoxyd	1,07
	100,32.

Der Umstand, dass auf St. Miguel eine ähnliche Bildung

noch täglich vor sich geht, brachte mich auf die Vermuthung, dass die Kieselsäure als Schlamm aus der Tiefe hervorgekommen sei und die fortwährend aus der Tiefe sich entwickelnden schwefelhaltigen Dämpfe als Schwefel in Krystallen sich in der nun an der Oberfläche der Erde etwas compact gewordenen Kieselsäure niedergeschlagen haben. Das gleichzeitige Vorkommen von fast reinem Eisenoxyd in einem Zustande, der deutlich zu erkennen giebt, dass es aus einer Auflösung gefällt worden, und reiner Kieselsäure im freien Zustande lässt jedenfalls vermuthen, dass diese beiden Körper ihr Vorkommen einem chemischen Processe auf nassem Wege und ohne Zweifel heissen Quellen verdanken *).

XLV.

Ueber den Ursprung der in den Mineralwässern von Island enthaltenen Kieselsäure.

(Brief des Hrn. Eugen Robert)

(Compt. rend. XIII. 931.)

Die Anwesenheit und die grosse Menge freier und vollständig aufgelöster Kieselsäure in den zahlreichen Mineralwässern Islands hat bekanntlich schon seit langer Zeit Veranlassung zu mancherlei Muthmaassungen gegeben; man giebt jedoch jetzt zu, dass die hohe Temperatur, welche die meisten Quellen besitzen, begünstigt durch die Wirkung der Alkalien, hinreicht, die Kieselsäure aufzulösen. Man hat ferner die Frage aufgeworfen, woher diese Säure rühre, und offenbar hat man Grund zu glauben, von den Vulcanen, welche diese Mineralquellen begrenzen, oder durch welche dieselben hindurchgehen, und die gewissermaassen nichts als Silicate des Kali's, des Natrons, der Thonerde u. s. w. wären. Es käme nun nur noch darauf an, diese letztere Vermuthung zu bestätigen, um vollständig eins der wichtigsten Probleme der Geologie zu lösen.

In dieser Absicht glaubte ich bei meinen beiden Reisen in

---

*) Spuren von organischen Resten waren durch das Mikroskop in keinem dieser Niederschläge zu erkennen. R. F. Md.

Island eine ganz besondere Aufmerksamkeit auf den kleinen Berg von Laugarfiall richten zu müssen, der ganz nahe am grossen Geyser liegt und aus einer graublauen Phonolithmasse besteht. Ich fand auf dem Abhange desselben deutliche Spuren einer alten und mächtigen Mineralquelle, und die Bruchstücke, welche ich sorgfältig davon losmachte, hatten Aehnlichkeit mit einer Art Kaolin, während auf allen anderen Stellen der von seiner Natur feste und der Witterung ausgesetzte Felsen an seiner Oberfläche kaum bemerkbare Veränderungen darbot.

Hr. Dumas, dem ich den von diesen beiden Orten genommenen Phonolith zeigte, untersuchte meine Sammlung der verschiedenen Geyserconcretionen und veranlasste mich, vergleichende Analysen davon zu machen, um die Menge der in diesen beiden Felsarten enthaltenen Kieselsäure zu erfahren.

Emil v. Chancourtois, Ingenieur der Bergacademie, welcher diese Arbeit sehr gern übernahm, bewies, dass der wasserfreie und unveränderte Phonolith von Laugarfiall 72,3 p.C. Kieselsäure enthalte, während die veränderte Sorte nur 65,8 p.C. enthielt.

Wir dürfen daher jetzt annehmen, dass die in den Mineralwässern von Island enthaltene aufgelöste Kieselsäure von dem Phonolith, Dolerit, Basanit und den übrigen Felsarten herrührt, sei es nun durch die alleinige Wirkung der hohen Temperatur der Wässer, welche bisweilen, wie z. B. in denen des Geysers, bis zu 124° C. sich erhebt, oder mehr noch, wie Dumas glaubt, durch den ununterbrochenen Einfluss der Wasserdämpfe, welche sich aus diesen Quellen entwickeln und auf die heissen Wände ihrer Behälter wirken. Diese Erscheinung würde alsdann die grösste Analogie mit dem Vorkommen der Boraxsäure in den Lagunen von Toscana besitzen; es bleibt nun nur noch zu wissen übrig, ob die thonigen Ablagerungen, welche den Geyser umgeben, nicht, wie ich es vermuthe, durch eben diese heissen Quellen entstanden sind, welche in den Felsen die Thonerde von der Kieselsäure getrennt haben.

XLVI.

Chemische Notizen.

Von

Dr. C. STEINBERG in Halle.

1. Ueber Stärkemehl der Kryptogamen.

In meinen Vorlesungen über Pharmacie wollte ich meinen Zuhörern die angeblich verschiedene Reaction des Jods auf gewöhnliches Stärkemehl und Inulin zeigen, konnte aber nach wiederholt angestellten Versuchen keine Verschiedenheiten in dieser Hinsicht beobachten. Der Pharmaceut Hr. Dietrich übernahm die weitere Prüfung dieses Gegenstandes in meinem Laboratorium und reichte mir darüber nachstehende Arbeit ein.

In den Lehrbüchern der Chemie ist durchgängig angegeben, dass sich das Stärkemehl der Flechten gegen Jod anders verhalte als das, welches in den Phanerogamen und vorzugsweise in den Monokotyledonen vorkommt.

Die gebräuchlichsten Stärkemehlarten, welche sich in den Gramineen, den Palmen, den Maranthaceen, in den Solaneen u. s. w. finden, zeigen nach eigener Prüfung sämmtlich die gleiche eigenthümliche, längst bekannte Reaction auf Jod. Das Stärkemehl, welches in den Akotyledonen, und zwar in den Flechten sich findet, so wie das einiger dikotyledonischer Gewächse, als in *Menyanthes trifoliata*, *Angelica archangelica*, *Dahlia pinnata*, *Datisca canabina*, *Inula Helenium* und mehreren anderen, die ich ebenfalls von Neuem geprüft habe, sollen sich nach den durch jahrelange Traditionen autorisirten Angaben anders gegen Jod verhalten als die bereits oben erwähnte Stärke. Bei meinen Prüfungen stellten sich aber so bedeutende Abweichungen von den früheren Erfahrungen heraus, dass sie zur genauern Beachtung dieses Gegenstandes, so wie zur nähern Untersuchung einiger Flechten und Algen Veranlassung gaben.

Das Inulin verhält sich zum Theil den früheren Angaben analog, nur wurde, statt einer grünlich-gelben Verbindung, eine bei weitem mehr dunkel grünblaue Verbindung beobachtet. Das Flechtenstärkemehl soll nun aber grünbraun gefärbt werden. Verschiedene Stärkemehllösungen der *Cetraria islandica* gaben aber sämmtlich dieselbe schön blaue Verbindung, wie sie bei

der gemeinen Stärke beobachtet wird. Die Reactionen waren bei verschiedenen Versuchen so intensiv und übereinstimmend, dass jeder Zweifel an der Richtigkeit der Beobachtung unstatthaft wäre. Die so erzeugte blaue Jodstärke verhielt sich bei fernerer Behandlung ganz wie die gewöhnliche; sie wurde beim Erwärmen entfärbt und beim Erkalten trat die Färbung wieder hervor, sie wurde entfärbt durch arsenige Säure und Schwefelsäure stellte die Färbung wieder her u. s. w.

Einer genauern Prüfung hinsichtlich ihres Gehaltes an Stärkemehl und dessen Verhalten gegen Jod wurden nun folgende Flechten unterworfen: *Usnea plicata*, *Cenomyce rangiferus*, *Parmelia saxatilis*, *Sticta pulmonacea* und *Parmelia parietina*. Die drei ersten Flechten verhielten sich ihrer chemischen Beschaffenheit nach einander analog; ihre sämmtlichen schleimigen Abkochungen, welche sauer reagirten, zeigten sich, in welcher Weise auch die Prüfung angestellt werden mochte, völlig indifferent gegen Jodtinctur; sie würden demnach kein Stärkemehl, sondern Pflanzenschleim oder modificirtes Stärkemehl enthalten.

Auffallende Resultate gaben die Versuche mit *Sticta pulmonacea* und *Parmelia parietina*, deren schleimige Abkochungen gleichfalls sauer reagirten. Jod rief in einer concentrirten Abkochung von *Sticta* eine blaugrüne Verbindung hervor, die beim Erhitzen sich aufhob, beim Erkalten auch nicht wieder eintrat, während durch Säuren eine schwach grünliche Färbung wieder hervorgerufen wurde. Eine gleiche Abkochung von *Parmelia* gab wiederholt mit Jod, und zwar augenblicklich, eine schön blaue Färbung, die jedoch jedes Mal im Ueberschusse der Abkochung verschwand. Durch Zusatz von Schwefelsäure trat eine sehr schwach blaue, durch Salpetersäure eine grüne Färbung wieder ein, während andere Säuren nur spurweise und unbestimmt darauf einwirkten und Alkalien gar keine Reactionen wahrnehmen liessen. Diese Pflanze enthält demnach also wahrscheinlich eine Substanz, welche zersetzend auf die eben gebildete Jodstärke einwirkt, und verzeihlich würde der Schluss sein, dass die übrigen untersuchten Flechten eine ähnliche Substanz in grösserer Menge enthielten, so dass durch diese bei einigen Flechten die Verbindung des Jods mit dem Stärkemehl gleichsam schon im *statu nascenti* wieder

aufgehoben, bei anderen aber die entstandene Jodstärke wesentlich modificirt werde.

Dieser Untersuchung schloss sich die einiger Hydrophyten an. Von diesen Wasseralgen, welche zum Theil so ausgezeichnet durch ihren Reichthum an Jod sind, zog zunächst eine Species, *Sphaerococcus crispus*, seit längerer Zeit schon als *Lichen Carageen* in den Handel gebracht, die Aufmerksamkeit auf sich, und die theilweise schwarzblaue Färbung einzelner Exemplare, die namentlich beim Einweichen derselben in warmem Wasser deutlich hervortritt, liess auf eine bereits durch die Natur gebildete Jodstärke in diesen Exemplaren schliessen. Diese Alge soll nach der Angabe mehrerer Schriftsteller fast nur aus Pflanzenschleim bestehen und der Jodgehalt noch zweifelhaft sein. Auf gewöhnlichem Wege liess sich der Jodgehalt nicht ermitteln; die Abkochung dieser Pflanze zeigte selbst mit Anwendung des elektrischen Stromes keinen Jodgehalt, wohl aber, wie gleich unten folgt, die Abkochung der Asche.

Durch Einäschern des *Lich. Carag.* und durch Auslaugen der Asche wurde eine klare, fast unschmackhafte Flüssigkeit erhalten, von der ein Theil, in gewöhnlicher Art behandelt, keine Spur von Jod erkennen liess; ein anderer angesäuerter Theil dieser Lauge wurde darauf mit den Polen einer mässig starken volta'schen Säule in Verbindung gesetzt, und zwar so, dass an der Platindrahtspitze des positiven Poles, wo diese die Flüssigkeit berührte, ein Klümpchen Kleister angesteckt war. Hier that sich nun nach kurzer Zeit das Vorhandensein von Jod auf überraschende Weise kund, indem der Kleister sich sehr bald intensiv blau färbte. Durch beiläufige weitere Analyse der Flüssigkeit wurde Natron gefunden, an dessen Radical die geringe Menge Jod im *Sphaeroc. crisp.* gebunden ist. So entschieden als das Jod nachgewiesen wurde, so wahrscheinlich stellte sich auch die Anwesenheit geringer Mengen Stärkemehls heraus. Nach vielfachen Andeutungen und Erfahrungen, die aus längerer Bearbeitung dieser Substanz hervorgingen, scheint das Stärkemehl nicht gleichmässig im *Lich. Carag.* verbreitet, sondern vielmehr nur an einzelnen Stellen des Gewächses abgelagert vorzukommen, und auch hier möchte der partielle Stärkemehlgehalt in einzelnen Exemplaren stärker hervortreten als bei anderen, woraus die Entstehung der vermu-

theten Jodstärke an einzelnen Stellen sich hinreichend erklären liesse.

Die violetten und mehr oder weniger intensiv blauen Theile des *Lich. Carag.* wurden, in der Voraussetzung, dass sie von Jodstärke herrühren möchten, weiter geprüft, und die erhaltenen Resultate entsprachen der Voraussetzung vollkommen. Mit Wasser gekocht, wurden sie entfärbt, nach längerer Zeit trat die ursprüngliche Färbung wieder schwach, aber doch unverkennbar hervor; arsenige Säure, Quecksilbercyanid und salpetersaures Quecksilberoxydul entfärbten bei sorgfältiger Behandlung die ausgewählten Stücke vollkommen, und Schwefelsäure und Salpetersäure stellten die blaue Farbe wieder her; Quecksilberchlorid endlich entfärbte sie, ohne dass durch Säurezusatz die blaue Farbe wieder erschienen wäre. Es verdient noch bemerkt zu werden, dass wiederholte, mit grösster Genauigkeit angestellte Versuche erforderlich waren, um hinsichtlich der Jodstärke im *Lich. Carag.* zu bestimmten, auf keiner Täuschung beruhenden Resultaten zu gelangen.

Schliesslich wurden noch einer Prüfung auf Jod unterworfen: *Muscus corallinus s. corsicus* und *Sphaerococcus Helminthochorton.* Erstere Species, welche bekanntlich ein Gemenge verschiedener Algen etc. ist, auch *Sphaeroc. Helm.* enthält, zeichnet sich durch reichlichen Jodgehalt aus, während *Sphaeroc. Helm.*, für sich untersucht, keinen Jodgehalt erkennen lässt. Da *Sphaeroc. Helm.* selten rein vorkommt, sondern fast immer ein Gemenge wie *Muscus corallinus* ist, so hätte diese letztere Untersuchung medicinisches Interesse, da nach ihr die Wirkung des reinen *Sphaeroc. Helm.* eine ganz andere sein muss als die von *Muscus corall.*, welches in der Regel als damit im Wesentlichen übereinstimmend angewandt wird.

Nachtrag.

Hr. Prof. v. Schlechtendal, dem ich diese Beobachtungen in Rücksicht des botanischen Werthes mittheilte, machte mich damals auf eine im Drucke befindliche ähnliche Arbeit des Dr. Vogel aufmerksam, die gegenwärtig erschienen ist (*Linnaea XV. 59. „Bemerkungen über das Vorkommen des Amylums bei den Kryptogamen“*). Es wird mir von den geehrten Herren Herausgebern dieses Journals erlaubt sein, aus jener

Arbeit Folgendes dem Obigen anschliessen zu dürfen. S. 63 heisst es:

„Bei den Flechten und Tangen hat man eine eigene Abart der Stärke angenommen, die durch Jod nicht blau, sondern grün gefärbt würde. Meyen indessen giebt an, wie er oft das ganze Zellgewebe sich habe schwach bläulich färben sehen. Ob dieser Schriftsteller noch andere Beispiele kannte, ist mir unbekannt; ich habe diess Verhalten nur im Genus *Cetraria* (*islandica et glauca*) beobachtet. Die durch Jod bewirkte blaue Färbung war hier meist nur schwach, oft an denselben Individuen an einzelnen Stellen nicht, oder doch kaum erkennbar; durch starke Tinctur, besonders die alkoholhaltige, trat meist sogleich braune Färbung ein. Für wahres Amylum möchte ich diese Substanz schon deshalb nicht halten, weil sie sich durch Kochen nicht in Kleister verwandelt, und möchte sie eher dem von Schleiden und mir so genannten *Amyloïd* gleichen, mit dem sie auch in ihrem Vorkommen als Zellenwandlung übereinstimmt. — Amylum, oder vielmehr nach seinem Verhalten in Wasser wohl eher Amyloïd, kommt aber noch an einer andern Stelle bei den Flechten vor, nämlich in der Schlauchschicht." Vogel führt als Beispiele an; *Parmelia parietina*, *tiliacea*, *olivacea*, *Sticta pulmonacea* u. v. A. Bei den Pilzen ist es ihm nicht gelungen; auch nur irgend eine Andeutung von Amylum zu entdecken. S. 62 heisst es: „Dass bei vielen Conferven die Kügelchen, welche Träger des Chlorophylls sind, sich häufig als Amylum zeigen, ist durch Mohl und Meyen bekannt. Man findet aber nicht selten Exemplare derselben Species, die nicht auf Jod reagiren, neben anderen mit deutlichem Amylum. Bei *Chara* ist dasselbe beobachtet; auffallend war mir, dass (bei *Chara flexilis*) im October fast alle Körner die intensivste Färbung bei Umwandlung von Jod zeigten. Dass es wahres Amylum sei, lehrte hier, wie in den vorhergehenden Fällen, das Verhalten zum kochenden Wasser, denn die Körper lösten sich sogleich in einen Kleister auf."

Ausserdem hat nun auch Vogel Stärkemehl mit Bestimmtheit nachgewiesen im Stengel der *Lycopodiaceen*, in den Brutknospen von *Marchantia* und *Lunularia*, im Zellgewebe des Stammes und der Aeste einiger *Rhizocarpeen*, in den sogenannten Antheren der *Chara*.

2. *Ueber das fragliche Vorkommen des Arsens in organischen Körpern.*

Obwohl dieser Gegenstand seit Orfila's Angabe von Physiologen und Chemikern vielfach geprüft worden und als abgemacht zu betrachten ist, erlaube ich mir, die Resultate einer Arbeit zu veröffentlichen, welche ich bereits im Herbste des Jahres 1840 gewonnen und in der Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle am 2. Dec. 1840 zu Protokoll gegeben hatte.

In Gesellschaft einiger Studirenden der Medicin an hiesiger Universität unterwarf ich die Angabe Orfila's: „Arsenik sei ein Bestandtheil der Knochen und anderer Theile des thierischen Körpers," einer sorgfältigen experimentellen Prüfung. Die Substanzen, welche zu diesem Zwecke dienten und einerseits nach dem Marsh'schen, andrerseits, wo es darauf ankam, ganz nach dem Orfila'schen Verfahren untersucht wurden, waren folgende:

1) Knochen, und zwar Menschenknochen und Knochen von Carnivoren und Herbivoren. Die Knochen waren einmal von frischen Cadavern, dann aber auch von längst vergrabenen Menschen und Thieren entnommen.

2) Zähne, Knorpel und Muskelfleisch von Menschen und Thieren.

3) Fett, Fleisch und Blut; letzteres von Lebenden und Verstorbenen.

Die einzelnen Stoffe wurden in nicht zu kleinen Mengen zum Experimentiren verwandt. Im Allgemeinen wurde jede Substanz in folgender Weise untersucht:

Die Substanz wurde einmal für sich mit destillirtem Wasser, dann aber auch mit Zusatz von Schwefelsäure in einem Destillationsgefässe ausgekocht; die fest schliessende Vorlage war mit einem Gasleitungsrohre versehen und letzteres endete wie bei den hydropneumatischen Apparaten.

Der Inhalt der Vorlage, die filtrirte wässrige, respective saure Abkochung, endlich auch die Sperrflüssigkeit, welche in einigen Fällen ebenfalls zu untersuchen war, keine Flüssigkeit liess, nach einer oder der andern Methode geprüft, Arsenik erkennen. Die Verkohlung der nach dem Auskochen getrockneten

Massen geschah in Apparaten, die wesentlich mit den zur Kochung bestimmten gleich waren. Auch bei dieser Operation, wie bei der nun noch folgenden, konnte in keinem Erzeugnisse Arsenik aufgefunden werden. Die letzte Untersuchung wurde nämlich mit den gewonnenen Kohlen vorgenommen, und diese erlitten im Wesentlichen dieselbe Behandlung wie die ursprünglichen Substanzen.

Ganz anders und mit Orfila's weiteren Angaben übereinstimmend stellten sich die Resultate heraus, welche wir bei Untersuchungen der von vergifteten Thieren entnommenen Theile erhielten. In diesen Fällen war Arsenik bei acuten Vergiftungen leicht im Blute und selbst im Urin, und bei chronischen in wohl allen Theilen des thierischen Körpers nachzuweisen.

Der obigen Mittheilung möchte sich noch folgende anschliessen dürfen, die mir von physiologisch-medicinischem Interesse zu sein scheint.

Ein Studirender der Medicin stellte im Sommer 1840 Versuche an, die sich auf die Wirkung des von einigen Aerzten in Anwendung gebrachten *Ferrum arsenicosum* bezogen, und reichte zu diesem Zwecke einer Hündin anfänglich an jedem Tage ¼ Gran zu 2 Malen. Die Dosis wurde nach und nach gesteigert, bis endlich das Thier nach mehreren Wochen 2—3 Gran erhielt. Die Angabe, worin die Nahrung des Thieres während dieser Zeit bestanden, welche Veränderungen am Thiere sich nach und nach eingestellt haben, lasse ich unerörtert und führe nur an, dass das Thier allmählig abzehrte und endlich zur Untersuchung der inneren Veränderungen getödtet wurde.

An der Lunge des Thieres, welche nicht frei von Tuberkeln war, fand sich ein kalkiges Concrement, welches leicht zu zerdrücken, von schmuzig-weisser Farbe war und dem Gewicht nach über 1 Drachme betrug. In verdünnter Salzsäure löste sich die Substanz leicht und mit lebhafter Entwickelung von Kohlensäure auf. Die saure Lösung gab beim Neutralisiren mit Ammoniak einen nur unbedeutenden, bei Anwendung einer Aetzkalilösung einen viel reichlichern Niederschlag. Diese Erscheinung leitete mich zur Prüfung auf Arsenik. Schwefelwasserstoff gab in der sauren Lösung einen reichlichen gelben

Niederschlag, und nach dem Marsh'schen Verfahren erhielt ich aus 10 Gran des Concrements 1,25 Gran metallisches Arsen. Das Concrement bestand aus kohlensaurem, phosphorsaurem und arsenigsaurem (arseniksaurem?) Kalke.

3. Untersuchung des Blutes einer am Abdominaltyphus Verstorbenen.

Rosine Z., 24 Jahre alt, stark und kräftig gebaut, starb im Juni dieses Jahres nach zwölftägigem Krankenlager am *Typhus abdominalis*. Der Verlauf der Krankheit war wie bei jedem Typhus gewesen, nur hatte 2 Tage vor dem Tode die Kranke aufgehört, Urin zu lassen. Die Section wurde 26 Stunden nach dem Tode gemacht, bei welcher sich die gewöhnliche Veränderung des Darmcanals, Verschwürung und markige Infiltration der Mesenterialdrüsen fanden, und in der Blase war ungefähr ¾ Quart Urin. Das zur Untersuchung benutzte Blut war vor der Zergliederung aus den Jugularvenen, Hohlvenen und *Vena iliaca* und *cruralis* entnommen. Die Leiche war zur Zeit der Section noch frisch und ohne Spur von Fäulniss. Etwa 5 Unzen Blut wurden sorgfältigst aufgefangen und in ein bis dahin noch ungebrauchtes Glasgefäss gethan. Ich bemerke dies Letztere ausdrücklich, weil das Blut interessanter Weise eine *deutlich saure* Reaction zeigte und diese nicht von einer Nachlässigkeit beim Gebrauche des Gefässes abgeleitet werden möchte. Das Blut war sehr dünnflüssig und dunkel; es zeigte einen höchst eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Die Menge des Fibrins war so unbedeutend, dass eine quantitative Bestimmung desselben unterblieb. Der Wassergehalt und der feste Rückstand, welchen ich durch Verdunstung im Wasserbade u. s. w. bestimmt habe, betrug in 1000 Theilen:

861,2 Wasser,
139,7 fester Rückstand.

In Folge der Ischurie der Verstorbenen wurde das Blut vorzugsweise zur Nachsuchung auf Harnstoff verwandt. Die ersten Versuche zur Ermittelung desselben wurden mit dem unveränderten Blute angestellt. 3 Unzen des Blutes wurden mit einer zur Abscheidung der Proteinverbindungen hinreichenden Menge Alkohols vermischt, darauf filtrirt und das Filtrat verdunstet; der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extra-

birt, das Filtrat wiederum verdunstet und der Rückstand in der kleinsten Menge Wassers gelöst. Das wässrige Filtrat reagirte, wie das unveränderte Blut, schwach sauer und gab nach Hinzufügung von Salpetersäure sehr bald die charakteristischen glänzenden Krystallschuppen des salpetersauren *Harnstoffes*, dessen chemischer Charakter auf das Bestimmteste nachgewiesen wurde. Eben so gelang es mir, in dem von 2 Unzen Blutes erhaltenen festen Rückstande Harnstoff nachzuweisen. Sowohl der wässrige als auch der weingeistige Auszug dieses Rückstandes reagirte schwach sauer. So oft ich Blutuntersuchungen angestellt habe, so ist mir doch weder vor noch nach diesem Falle Blut von so ausgezeichneter saurer Reaction vorgekommen, indessen habe ich später 2mal Gelegenheit gehabt, Blut, welches von am Abdominaltyphus Verstorbenen entnommen war, mit neutraler Reaction zu beobachten. Aus den gewonnenen weiteren Resultaten meiner der Stoffmenge wegen allerdings nur sehr beschränkten Untersuchung bin ich nicht abgeneigt, bestimmtest die saure Reaction von freier Milchsäure abzuleiten.

4. *Nachweisung der Jodverbindungen in Flüssigkeiten mit Anwendung der galvanischen Säule.*

Als ich vor 3 Jahren mit der chemischen Untersuchung der Badesoole zu Elmen bei Schönebeck beschäftigt war, fand ich in derselben eine sehr reichliche Menge von Brom, konnte aber nach keinem Verfahren die Anwesenheit des Jods ermitteln, welches nach Herrmann's Angaben in den Schönebecker Soolen enthalten sein sollte. Dieselbe Soole, welche ich in Untersuchung hatte, wird in Schönebeck versiedet und die dabei gewonnene Mutterlauge auf der chemischen Fabrik zur Gewinnung einiger Salze und des Broms verarbeitet. Bei der Bromabscheidung ist nun häufig Joddampf und, wie versichert wird, ohne jede Täuschung beobachtet und in Folge dieser Erscheinung auf einen Jodgehalt geschlossen worden. Aber auch mit der Mutterlauge erhielt ich unbefriedigende Resultate; ich sah mich genöthigt, bei der Veröffentlichung meiner Analysen das Jod als einen durch mich nicht, aber wohl durch Herrmann beobachteten Bestandtheil der in Rede stehenden Soole anzumerken.

Die bequeme Ermittelung mancher Substanzen mit Anwen-

dung des elektrischen Stromes führte mich auf die Versuche, welche ich nun anstellte, um mit Hülfe der galvanischen Säule Jod vorläufig in den Mineralwässern zu ermitteln. Höchst überrascht wurde ich schon beim ersten Versuche mit den vorerwähnten Flüssigkeiten, da sich mir die unverkennbarste Reaction auf Jod zeigte. Es wird ausreichend sein, nur ganz kurz das befolgte Verfahren anzugeben, da einem Jeden die Genauigkeit hinsichtlich der Beobachtung einleuchtend sein wird.

In ein Uhrschälchen goss ich Mutterlauge, tröpfte auf dieselbe etwas Kleister, durchbrach den Kleistertropfen mit dem Platindrahtende des positiven Poles und schloss dann die Säule durch Einführung des negativen Poles. Nach wenigen Augenblicken färbte sich der Kleister intensiv blau, und nach weiterer Untersuchung hatte nur Jod diese Reaction bewirkt. Auffallend erschien mir die Entstehung der Jodstärke in diesem Falle bei Anwesenheit der reichen Mengen von Chlor- und Bromverbindungen, welche die vorwaltenden Bestandtheile dieser Mutterlauge sind. Das gleichzeitige Auftreten des Chlors am positiven Pole und die zersetzende Wirkung des Chlors auf Jodstärke liessen mich gar nicht ein so günstiges Resultat erwarten, aber ich erhielt auch ein gleiches, wenn Mischungen von Kochsalz mit den kleinsten Mengen von Jodnatrium in Untersuchung gezogen wurden.

Seitdem nun bediene ich mich dieses Verfahrens mit dem besten Erfolge und schütze mich gegen Täuschungen, welche so leicht nach der üblichen Methode, nach welcher die Stärkelösung mit den Flüssigkeiten u. s. w. gemischt wird, stattfinden. Der Vortheil, nach dieser Art zu experimentiren, besteht also besonders darin, dass der Beobachter nur einen Punct, nämlich die Spitze des oben erwähnten Poles in's Auge zu fassen braucht; hierbei sind aber Täuschungen unmöglich, selbst bei nicht zu störend gefärbten Flüssigkeiten. Selbst nach dem Genusse sehr kleiner Mengen guten Leberthrans lässt sich im Urin Jod nach diesem Verfahren erkennen.

5. *Zusammensetzung der Bade- und Trinksoole zu Elmen bei Schönebeck.*

Herrmann hat schon früher auf die ausserordentliche Veränderung, welche manche Soolen, insbesondere die zu Schö-

nebeck, nach längeren Zeiträumen zeigen, aufmerksam gemacht. Die Resultate meiner Untersuchung, welche im Sommer 1839 mit den Soolen angestellt wurden, bestätigen diess von Neuem. Die Wässer sind mir, gut verpicht, in Steinkrügen zugeschickt worden. Zur Vergleichung der frühern Analyse mit der neuesten von mir führe ich zuvörderst an, dass Herrmann die Zusammensetzung der Badesoole in 16 Unzen in folgender Weise erkannt hat:

Schwefelsaurer Kalk	2,480 Gr.
schwefelsaures Natron	1,800 —
schwefelsaure Magnesia	0,300 —
schwefelsaures Kali	0,120 —
Chlorkalium	0,120 —
Chlornatrium	146,980 —
Chlormagnesium	1,680 —
kohlensaures Eisenoxydul	0,025 —
kohlensaurer Kalk	0,065 —
	153,570 Gr.

Nach meiner Untersuchung enthalten 16 Unzen:

	1. Badesoole.	*2. Trinksoole.*
Schwefelsauren Kalk	11,321 Gr.	10,504 Gr.
schwefelsaures Natron	13,305 —	7,345 —
Chlorkalium	2,319 —	1,298 —
Chlornatrium	363,420 —	196,493 —
Chlormagnesium	14,222 —	6,820 —
Jodnatrium	0,000 —	0,000 —
Bromnatrium	4,645 —	1,496 —
saures kohlensaures Eisenoxydul	0,504 —	0,216 —
sauren kohlensauren Kalk	2,425 —	0,360 —
Kieselsäure	0,062 —	0,045 —
Schwefelwasserstoffgas, organische Substanz, Ammoniaksalz?	—	—
	412,223 Gr.	224,577 Gr.
Spec. Gew. =	1,0404	1,0225.

Ausserdem sind in 16 Unzen der Soolen c. 1,04 — 1,25 Cb. Zoll Kohlensäure enthalten. Die gewöhnliche Temperatur an der Quelle ist +9 bis + 10° R.

Die Wirkung der Soolbäder wird in Elmen durch Zusatz

dung des elektrischen Stromes führte mich auf
welche ich nun anstellte, um mit Hülfe der g
Jod vorläufig in den Mineralwässern zu ermi
rascht wurde ich schon beim ersten Ver
wähnten Flüssigkeiten, da sich mir die
tion auf Jod zeigte. Es wird ausreic
das befolgte Verfahren anzugeben,
keit hinsichtlich der Beobachtung
In ein Uhrschälchen goss
selbe etwas Kleister, durchb
Platindrahtende des positiven
durch Einführung des neg
blicken färbte sich der
Untersuchung hatte nu
erschien mir die Ent
Anwesenheit der
dungen, welche
lauge sind. D
ven Pole und
liessen mic
ich erhiel
mit den
zogen

...gerer Untersuchung, welche im Sommer 1839 ... gemacht.
...stellt wurden, bestätigen diess von Neuem.
...mit verpicht, in Steinkrügen zugeschickt
...der frühern Analyse mit der ...
...dert ..., dass Herr ... die
... in 16 Unzen in folgender Weise
... 100 Gr.

...inksoole zu Elmen bei Schönebeck.

... besonders von der
...die quantitative Bestimmung der
... Bindung derselben an Silber und Iso-
...ers durch Ammoniak. Brom wurde aus dem
... nach Zerlegung desselben durch Chlorgas be-
(Rose's analyt. Chemie 1838. II. 572).

Der Vollständigkeit wegen bleibt mir noch übrig, die Zusammensetzung der in verschiedener Weise erhaltenen Soolbäder anzugeben, welche seit einigen Jahren zu Dampfbädern in einer Weise, wie man die Dämpfe schon länger in Ischel gebraucht, benutzt werden. In 100 Th. der verdichteten Dämpfe waren enthalten:

	I.	II.
Schwefelsaurer Kalk	0,063 Th.	0,061 Th.
schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Natron	0,022 —	0,019 —
Chlornatrium	1,625 —	1,465 —
Chlormagnesium	0,030 —	0,050 —
Brommagnesium	0,016 —	0,007 —
Bromcalcium	0,062 —	0,063 —
	1,818 Th.	1,665 Th.

Spec. Gew. bei + 15° R. = 1,014 1,013.

einer Mutterlauge erhöht, welche in der chemischen Fabrik zu Schönebeck nach theilweiser Verarbeitung der gewöhnlichen Soolenmutterlauge gewonnen wird. Diese Flüssigkeit ist ausserordentlich reich an zerfliesslichen Salzen, vorzüglich an Magnesiaverbindungen; ihr spec. Gew. ist bei +15° R. = 1,28. Beim Kochen der Salzlauge entwickeln sich Dämpfe von ganz eigenthümlichem Geruche. In 16 Unzen sind folgende Substanzen enthalten:

Schwefelsaures Natron	72,212	Gr.
schwefelsaure Magnesia	32,266	—
Chlormagnesium	1196,461	—
Brommagnesium	1177,402	—
Jodnatrium	1,275	— ?
Chlormangan, Eisen, Alumin	3,541	—
organische Substanz	3,000	—
Bodensatz, welcher Eisen, Mangan, Kalk und Kieselsäure enthält	1,050	—
	2487,207	Gr.

Die organische Substanz rührt ganz besonders von der Dorngradirung der Soole her. Die quantitative Bestimmung der Salzbilder geschah durch Bindung derselben an Silber und Isolirung des Jodsilbers durch Ammoniak. Brom wurde aus dem Bromjodsilber nach Zerlegung desselben durch Chlorgas berechnet (*Rose's analyt. Chemie 1838. II. 572*).

Der Vollständigkeit wegen bleibt mir noch übrig, die Zusammensetzung der in verschiedener Weise erhaltenen Sooldämpfe anzugeben, welche seit einigen Jahren zu Dampfbädern in einer Weise, wie man die Dämpfe schon länger in Ischel gebraucht, benutzt werden. In 100 Th. der verdichteten Dämpfe waren enthalten:

	I.	II.
Schwefelsaurer Kalk	0,063 Th.	0,061 Th.
schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Natron	0,022 —	0,019 —
Chlornatrium	1,625 —	1,465 —
Chlormagnesium	0,030 —	0,050 —
Brommagnesium	0,016 —	0,007 —
Bromcalcium	0,062 —	0,063 —
	1,818 Th.	1,665 Th.
Spec. Gew. bei + 15° R. =	1,014	1,013.

Beide Flüssigkeiten reagirten neutral, schmeckten schwach salzig, waren farb- und geruchlos.

XLVII.

Ueber die Temperatur, bei welcher heisse Körper, in Flüssigkeiten getaucht, zischen.

Von

R. F. MARCHAND.

Bei der Verfolgung meiner früheren Versuche über das Leidenfrost'sche Phänomen *) fand ich, dass die festen Körper beim Eintauchen in Flüssigkeiten schon bei nicht sehr hohen Temperaturen ein zischendes Geräusch erzeugen. Diese Temperaturen für verschiedene Flüssigkeiten festzustellen, unternahm ich eine Anzahl von Versuchen, von denen ich hier einige mittheilen will.

Das Zischen, welches wir wahrnehmen, wenn ein heisser Körper in eine Flüssigkeit getaucht wird, entsteht dadurch, dass plötzlich eine Menge derselben in Dampf verwandelt wird, welcher, eingeschlossen von der tropfbaren Flüssigkeit, als kleine Bläschen entweicht, die an der Oberfläche der Flüssigkeit zerplatzen und deutlich dieses Geräusch erzeugen. Wir sehen daher dasselbe überhaupt eintreten, wo nur Gasblasen aus Flüssigkeiten schnell und in grosser Menge entweichen, also z. B. wenn man kohlensaure Salze in Säuren auflöst, wenn man sehr stürmisch Wasserstoffgas entwickelt, wenn man einen porösen Körper, der daher Luft eingeschlossen hat, oder wie das Fritsche'sche bromsaure Kali **) dieselben beim Auflösen entwickelt, in Wasser wirft, wodurch die Luft ausgetrieben wird. Wenn wasserfreie Phosphorsäure oder Schwefelsäure in Wasser geworfen wird, zischt es aus demselben Grunde; bei der chemischen Vereinigung wird so viel Wärme entwickelt,

---

*) Dies. Journ. XXIII. 187.

**) Ebend. XXIV. 285.

dass dadurch die nächstliegende Wasserschicht in Dampf verwandelt wird, welcher das übrige Fluidum durchbricht.

Verschieden ist das Zischen, welches man bemerkt, wenn nur eingeschlossene Luft durch eine Flüssigkeit entweicht, von dem, welches durch heisse Körper hervorgebracht wird, indem in letzterem Falle ein Theil der Gasblasen beim Hindurchbrechen durch die Flüssigkeit wieder condensirt wird und dadurch zwar gleichfalls ein Geräusch, aber doch ein etwas modificirtes, hervorruft. Völlig ist das Letztere der Fall, wenn man einen glühenden Körper in eine grosse Masse kaltes Wasser, und zwar sehr tief, hineinwirft. Dann sieht man, obgleich man ein starkes, aber dumpfes Zischen hört, keine Gasblasen entweichen, da aller Wasserdampf in dem Wasser selbst wieder condensirt wird und dabei durch das Zusammenfallen der Wände der Blasen ein Ton erzeugt wird, eben so, wie wenn man heissen Wasserdampf in kaltes Wasser leitet, um dieses zu erwärmen, eben so endlich wie bei dem Pulshammer und dergl. mehr. Auch Luft gegen Luft geworfen, kann dieses knallende Geräusch erzeugen; bei dem Knalle des Geschützes ist dieses der Fall. Taucht man einen heissen Körper in Wasser oder in eine Flüssigkeit, so dass es zischt, so wird man meistens eine Combination beider zischenden Ursachen haben, von denen bald die eine bald die andere vorwaltet.

Die Temperatur, welche ein Körper besitzen muss, um in irgend einer Flüssigkeit zu zischen, muss daher natürlich über dem Siedepuncte dieser Flüssigkeit liegen; aber es kam darauf an, zu erfahren, wie hoch dieselbe darüber sein müsste. Man könnte glauben, es sei eine sehr unbedeutend höhere Temperatur hinreichend, um die Erscheinung zu zeigen, indem dann die Bedingungen gegeben würden, an der Oberfläche des Körpers Dampf zu erzeugen, welcher die Flüssigkeit zischend durchbrechen würde. Man darf indessen nicht übersehen, dass diese Dampferzeugung schnell vor sich gehen muss, und dass eine langsame und sparsame Gasentwickelung ohne bemerkbares Geräusch stattfinden muss; ausserdem werden wenige Gasblasen leicht in der Flüssigkeit condensirt, jedoch ebenfalls langsam und gewissermaassen während ihres Entstehens, so dass kein hörbares Zusammenfallen der Blasenwände entsteht.

Man sieht daher leicht, dass nicht allein eine höhere Tem-

peratur als der Siedepunct erfordert werde, sondern diese vielleicht nicht unbeträchtlich höher liegen mag.

Für Wasser und die übrigen Flüssigkeiten, welche ich untersucht habe, wählte ich meistens Platingefässe, Tiegel, in welchen ich Schwefelsäure erhitzte, deren Temperatur ich durch ein genaues Thermometer controlirte. Der Tiegel war in Platindrähten aufgehängt, so dass er ganz frei schwebte und nur die Flüssigkeit, welche untersucht werden sollte, von unten dem heissen Tiegel genähert werden konnte, bis derselbe eintauchte, wobei dann die Temperatur ganz sicher beobachtet werden konnte, welche der Tiegel besitzen musste, um noch zu zischen.

Für das Wasser, welches 14° C. besass und für Platin, welches eine durchaus glatte und polirte Oberfläche hatte, fand ich 127° C.

Bei 126° findet natürlich an der Oberfläche des Gefässes eine Dampfbildung statt, aber die Bläschen treten nur einzeln an der Oberfläche der Flüssigkeit hervor, die meisten haften an der Metallfläche, bedecken dieselbe ganz und kein Geräusch ist hörbar.

Es ist sehr wahrscheinlich, ja ganz nothwendig, dass bei heissem oder gar siedendem Wasser die Temperatur des Platins nicht so hoch zu sein brauchte, um ein Zischen zu bewirken, und so fand ich denn dieselbe auch bei siedendem Wasser zu 104°. Die ferneren Versuche mit dem weniger heissen Wasser stelle ich mit den eben angeführten in folgender Uebersicht zusammen.

Temp. des angew. Wassers.	Temp. des Platins.
100°C.	104°
90°C.	114°
70°C.	116°
60°C.	118°
46°C.	120°
14°C.	127°.

Ich vermuthete, die Wärme-Leitungsfähigkeit des zu den Versuchen angewandten Körpers sei vielleicht von einem besonderen Einflusse auf die Erscheinung, eben so wie vielleicht die mehr oder minder glatte Oberfläche desselben, und untersuchte daher 14löthiges blank polirtes Silber, Feinsilber, gleichfalls blank polirt, und endlich Feinsilber mit einer sehr rauhen

Oberfläche. Die Temperatur des Wassers war bei allen drei Versuchen 14° C.

1) Vierzehnlöthiges Silber.		Temperatur	128°C.
			128,2°C.
2) Feinsilber.	Glatte Oberfläche.	—	126°C.
3) Feinsilber.	Rauhe Oberfläche.	—	126°C.

Man sieht, eine geringe Differenz wird durch die verschiedenen Substanzen hervorgerufen, obgleich eine sehr unbedeutende.

Ich untersuchte nun noch einige andere Flüssigkeiten in dieser Beziehung, namentlich Alkohol und Aether.

Für absoluten Alkohol, dessen Siedepunct ich zu +78,6° fand, war die Temperatur des Platins +96° C.; ausserdem wandte ich Alkohol an, dessen Siedepunct höher lag:

		Siedepunct des Alkohols.	Temp. des Platins.
Temperatur =	14°C.	78,6°C.	+96°C.
—	—	80,0°C.	+98°C.
—	—	82,0°C.	+98°C.
—	—	84,0°C.	+98°C.
—	—	90,0°C.	+102°C.

Obgleich diese Mischungen einen sehr verschiedenen Siedepunct besitzen, so sind doch die Temperaturunterschiede des Metalles hier nicht sehr beträchtlich. Noch auffallender ist diess bei dem reinen und mit Weingeist gemischten Aether. Aether, dessen Siedepunct bei +36° C. lag, zischte schon bei +42° C.; die Temperatur des Aethers war 13° C. Dieser Aether wurde jetzt mit so viel Weingeist vermischt, dass sein Siedepunct auf 51° C. gestiegen war, und jetzt zischte die Mischung schon bei +46°C.

Diess scheint dem zu widersprechen, was ich oben angeführt habe, dass der Zischpunct nothwendig über dem Siedepuncte der angewandten Flüssigkeit liegen müsse, jedoch war dort von einfachen und nicht von ungleich flüchtigen gemischten Flüssigkeiten die Rede. Vergleicht man, was ich in einer frühern Notiz: „*Ueber die Verdampfung ungleich flüchtiger gemischter Flüssigkeiten*" *) angeführt habe, so wird man hierin eine ganz analoge Erscheinung finden. Uebrigens findet diess

*) Dies. Journ. XXIII. 454.

nur statt, wenn die gemischten Flüssigkeiten sich nicht chemisch mit einander verbunden haben.

Bei dem Aether kann man das Zischen auch dadurch hervorrufen, wenn man heisses Wasser in denselben giesst; das dadurch erzeugte Geräusch ist dem ganz ähnlich, als wenn man rauchende Schwefelsäure in Wasser giesst; ist das Wasser siedend, so erleidet der Aether eine Umwandlung in Lampensäure, wie sie von Döbereiner bemerkt wurde, jedoch stellt man den Versuch besser auf die Art an, dass man den Aether auf siedendes Wasser tropft. Tropft man ihn auf heisse Flüssigkeiten, mit denen er sich nicht leicht mischt, z. B. Schwefelsäure, so sieht man oft das Leidenfrost'sche Phänomen eintreten.

XLVIII.
Ueber den Schmelzpunct des Schwefels.

Von

R. F. MARCHAND.

In unserer Abhandlung *„über den Dimorphismus des Schwefels“* *) haben wir, Hr. Dr. Scheerer und ich, den Schmelzpunct des Schwefels zu 111,5° C. angegeben; die Beobachtung war mit einem genau verglichenen Thermometer angestellt. Wir hatten mit dieser Temperatur jedoch nicht sowohl den Schmelzpunct des festen Schwefels als den Erstarrungspunct des flüssigen bezeichnet. Bei der Wiederholung des Versuches finde ich denselben bestätigt. Gleichzeitig hatten wir gefunden, dass nach dem Erstarren des Schwefels die Temperatur desselben plötzlich wieder steigt, und zwar um mehrere Grade. Es beträgt diese Temperaturerhöhung zwar nur 1½° C., jedoch ist sie ganz constant. Stets sahen wir plötzlich das Thermometer von 111,5°, wo es lange Zeit verweilte, bis auf 113° C. steigen. Man kann auf dieser Temperatur den erstarrenden Schwefel ebenfalls erhalten, wenn man ihn während des Festwerdens fortwährend umrührt, am besten mit dem Thermometer selbst.

---

*) Dies. Journ. XXIV. 152.

Er bildet dann eine breiige körnige Masse, welche endlich ganz fest wird; bis zu diesem Augenblicke, wo man das Thermometer nicht mehr hin und her bewegen kann, ist die Temperatur 113°; dann sinkt sie, ohne wieder zu steigen, ziemlich gleichförmig, bis dann der Uebergang der einen Modification in die andere beginnt, welche nun gleichfalls mit einer Wärmeentwickelung verknüpft ist *).

Vermuthlich hängt jene Erscheinung mit der von Regnault beobachteten zusammen, dass der braune weiche Schwefel beim Festwerden eine nicht unbeträchtliche Wärme entwickelt **).

Wöhler hat die Beobachtung gemacht, dass einige Körper im krystallisirten und im amorphen Zustande verschiedene Schmelzpuncte besitzen ***), und vermuthet das Gleiche von dem Schwefel. Der Schmelzpunct 111°, glaubte ich, komme in jedem Falle dem gelben, specifisch schwerern Schwefel zu, es wäre also nur noch zu untersuchen, bei welcher Temperatur der braune, noch nicht gelb gewordene, also noch specifisch leichtere Schwefel schmelze. Indessen fand ich bei der Ausführung des Versuches meine Meinung nicht bestätigt.

Der Schmelzpunct des Schwefels ist nicht so leicht zu bestimmen wie der einer andern Substanz, indem die eigenthümliche Eigenschaft, durch eine höhere Temperatur dickflüssig zu werden, die Mengung der wärmeren und weniger warmen Flüssigkeitsschichten hindert. Schmilzt man nun in einem Gefässe über freier Flamme den Schwefel, so werden, noch während die grösste Menge der Substanz fest ist, die flüssigen Schichten an den Wänden des Gefässes höher erhitzt und dadurch dickflüssig, können sich nicht von dem Gefäss selbst trennen, bis sie durch eine noch höhere Temperatur wiederum dünnflüssig geworden, und bieten bis dahin als sehr schlechte Wärmeleiter dem übrigen Schwefel einen völligen Schutz gegen den Einfluss der Hitze dar. Ich fand daher sehr oft die Temperatur des geschmolzenen Schwefels zu 150—180° und darüber,

*) Dies. Journ. a. a. O. 151.

**) Ebend. XXV. 168.

***) Ebend. XXV. 55.

während in demselben noch ungeschmolzener Schwefel schwamm. Ich versuchte deshalb, durch mehrere andere Mittel den Schmelzpunct des Schwefels genau zu bestimmen, und fand endlich folgendes am zweckmässigsten:

In einem aus getriebenem Kupfer gearbeiteten Luftbade wurde die Temperatur genau auf 111° C. erhalten und in die



nicht verschlossene Oeffnung ein ausserordentlich dünnes, im Glase ungemein feines Haarröhrchen, in welches geschmolzener Schwefel eingesogen war, der, eben erstarrt, sich also in dem Zustande des leichtern, zwei- und eingliederigen Schwefels befand, hineingehängt, und zwar so, dass die *offene* Spitze bis dicht an die Thermometerkugel reichte, nicht aber die Wandungen des Gefässes berührte. Bei 111° C. zeigte der Schwefel keine Spur von Schmelzung, diese kam erst zu Stande, als die Temperatur auf 112°C. gestiegen war; darunter zeigte der abgebrochene Rand des feinen Schwefelfadens vollkommen seine scharfen Ecken; bei 118°C. indessen fand ein Abschmelzen desselben statt und es bildete sich eine kleine Schwefelkugel.

Ein ähnlicher Schwefelfaden, welcher aber schon 14 Tage aufbewahrt worden und daher in den ein- und einaxigen Schwefel übergegangen war, wurde auf dieselbe Weise untersucht, zeigte aber erst bei 113°C. eine Schmelzung, so dass in der That die beiden Schmelzpuncte etwas auseinander liegen. Ich habe den Versuch oft wiederholt, auch auf die Weise, dass ich zwei verschiedene Schwefelfäden, einen braunen und einen gelben, zu gleicher Zeit in das Bad brachte, fand aber den braunen immer leichter schmelzbar. Auch durch Eintauchen

der eingeschmolzenen Schwefelfäden in ein 112° C. und 113° warmes Chlorzinkbad erhielt ich dieselben Resultate *).

Dass beide Temperaturen sehr nahe an einander liegen, ist sehr erklärlich, indem wir wissen, wie der gelbe Schwefel durch langes Erhitzen bis auf 110° in den braunen übergeführt wird **), so dass vielleicht schon vor dem beginnenden Schmelzen des gelben Schwefels eine solche Umwandlung eintreten kann.

XLIX.

Eine neue Methode, Jodsäure zu erhalten.

Von

BOURSON.

(Compt. rend. T. XIII. p. 1111.)

Man kennt verschiedene Vorschriften, vermittelst deren man sich Jodsäure bereitet, aber nicht alle sind vortheilhaft; zuerst stellte man sie dadurch dar, dass man chlorige Säure auf Jod einwirken liess; nachher wandte man ein Gemisch von Salpetersäure und salpetriger Säure an und ausserdem noch mehrere andere sehr langwierige und kostspielige Methoden.

Ich habe gefunden, dass man diese Säure am leichtesten erhält, wenn man 1 Th. Jod mit 4 Th. möglichst starker Salpetersäure behandelt, d. h. mit einer solchen, welche nur 1 Aeq. Wasser enthält ($\dddot{N}+\dot{H}$); die Farbe des Jods verschwindet plötzlich, wenn man es gelinde erwärmt, es verdampft, aber nicht so viel davon, wie es der Fall ist, wenn es mit einem Gemisch von Salpetersäure und salpetriger Säure behandelt wird ***). Zuerst erhält man die Säure in Gestalt kleiner weisser Krystallkörner; dampft man diese Krystalle und die überschüssig zugesetzte Salpetersäure in einer Porcellanschale

---

*) Diese Methode, den Schmelzpunct der festen Körper durch Einschmelzen in Haarröhrchen und Eintauchen in heisse Flüssigkeiten zu bestimmen, welche Bunsen zuerst anwandte, ist in vielen Fällen sehr bequem und zu empfehlen.

**) Dies. Journ. XXIV. 146.

***) Vgl. Mitscherlich's Lehrbuch, Bd. I. S. 468. 3. Aufl. (D. Red.)

bis zur Trockne ein und lässt hierauf den trocknen Rückstand an der Luft bei ungefähr 15° stehen, so zerfliesst die Säure und nimmt eine sirupartige Consistenz an; bringt man sie alsdann an einen Ort, wo die Temperatur etwas höher und die Luft trockner ist, so bildet sie endlich nach einigen Tagen sehr schöne weisse rhombenförmige Krystalle *).

L.

Mittel, um schwefligsaures Kupferoxyd in schönen Krystallen zu erhalten.

Von

BOURSON.

(*Compt. rend. T. XIII. p. 1111.*)

Ich sättigte eine concentrirte Auflösung von Kali durch schweflige Säure, um dadurch ein zweifach-schwefligsaures Salz zu erhalten; dasselbe goss ich alsdann in eine kalte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wobei sich nur ein geringer Niederschlag von schwefligsaurem Kupferoxyd bildete, den ich abfiltrirte. Als ich die Flüssigkeit hierauf gelinde erwärmte, entwickelte sich eine grosse Menge schweflige Säure, und während dieser Entwickelung bildeten sich sehr schöne, dunkelroth gefärbte Krystalle von schwefligsaurem Kupfer.

Es bildet sich bekanntlich unter diesen Umständen auflösliches, zweifach-schwefligsaures Kupfer, welches sich beim Erwärmen zersetzt und in das neutrale unlösliche Salz übergeht.

---

*) Nach Rammelsberg's Beobachtung sind diese Krystalle *wasserfreie* Jodsäure. Poggend. Ann. XLVI. 159.
(D. Red.)

LI.

Ueber die Zersetzung des Wassers durch das Brom.

(Auszug eines Briefes von Bourson.)

(Compt. rend. T. XIII. p. 1154.)

Indem ich Wasserdämpfe und Bromdämpfe durch eine weissglühende Porcellanröhre leitete, und zwar letztere im Ueberschusse, erhielt ich eine sehr grosse Menge ganz reines Sauerstoffgas, welches offenbar beweist, dass das Wasser eine Zersetzung erlitten, indem es seinen Wasserstoff an das Brom abgegeben hat. Balard, der die Zersetzung des Wassers durch das Brom nicht für möglich hielt, machte den Versuch in einer Glasröhre und konnte keine so hohe Temperatur, bei welcher die Zersetzung stattfindet, erhalten; aber sonderbarer Weise erhielt ich, indem ich in Bezug zu den Bromdämpfen ein Uebermaass von Wasserdämpfen anwandte, ein farbloses, nach Knoblauch riechendes Gas, das unlöslich in Wasser und in Kali ist und, wie das Cyangas, mit einer purpurfarbenen Flamme brennt. Anfangs machte ich den Versuch in einer Röhre von Steingut und glaubte, dass etwas Kohle oder irgend ein anderer organischer Stoff in dem Rohre zur Erzeugung von Kohlenoxydgas beigetragen haben könne; ich wiederholte jedoch den Versuch in einer ganz reinen Porcellanröhre und erhielt dieselben Resultate. Ich habe dieses Gas noch keiner weitern Untersuchung unterworfen, um hierüber ausführlichere Nachrichten geben zu können, behalte mir aber noch vor, es noch weiter zu prüfen, und werde die Resultate dieser Versuche bald mittheilen.

LII.

Ueber das Phenyl und die von ihm abgeleiteten Verbindungen.

Von

AUG. LAURENT.

(*Ann. de Chim. et de Phys. Oct. 1841. p. 195.*)

Phenylhydrat.

Vor einigen Jahren sandte ich bei der Academie der Wissenschaften eine Abhandlung ein, in der ich unter den Namen *Chlorophenes-* und *Chlorophenissäure* zwei Verbindungen kennen lehrte, welche man dadurch erhält, dass man einen Chlorstrom in das Oel des aus Steinkohle bereiteten Leuchtgases leitet. Seit langer Zeit wünschte ich, auf diese Arbeit zurückzukommen, welche mir mehrere wichtige Resultate zu versprechen schien. Da ein zu solchen Operationen geeignetes Local zu meiner Verfügung stand, so nahm ich mir vor, folgende Fragen zu lösen:

1) Der mit Chlor behandelte Theer giebt nach dem Destilliren, der Behandlung mit Schwefelsäure, endlich nach einer neuen Behandlung mit Chlor und Ammoniak Chlorophenissäure. Es fragt sich nun, ob sich bei dieser complicirten Behandlung nicht ein Chlorid bildet, welches sich durch Ammoniak in eine Sauerstoffsäure umwandelt.

Sodann fragt sich, wozu die Destillation und die Schwefelsäure dient und welches die Substanz des Theers ist, welche Chlorophenissäure giebt.

2) Der Steinkohlentheer giebt mit Salpetersäure Pikrinsäure (Kohlenstoffstickstoffsäure) und eine neue Verbindung, welche beide, wie die Chlorophenissäure, 12 At. Kohlenstoff enthalten. Es fragt sich, ob diese 3 Körper nicht einen gemeinschaftlichen Ursprung haben.

Um diese Fragen zu lösen, nahm ich die Operation mit 50 Litern Theer vor, die ich in einer kupfernen Blase destillirte. Bei dieser Operation gehen anfangs mehrere Kohlenwasserstoffe über, nachher kommt Naphtalin, hierauf Anthracen und Chrysen.

Mit der Destillation wurde aufgehört, wenn das Anthracen

überzugehen begann. Der destillirte Theil wurde von Neuem der Destillation unterworfen und in 3 Theile getrennt:

Der erste Theil konnte von 100—150° sieden;
der zweite Theil konnte von 150—200° sieden;
der dritte Theil bestand hauptsächlich aus Naphtalin.

Mit jedem derselben stellte ich denselben Versuch an. Ich behandelte sie zuerst mit Chlor, nachher mit Schwefelsäure. Ich destillirte, leitete von Neuem Chlor hinein und brachte Ammoniak hinzu. Der zweite Theil (welcher von 150—200° siedet) gab mir allein chloropheniissaures Ammoniak. Alsdann unterwarf ich ihn denselben Operationen wie die vorigen und liess bei jedem neuen Versuche die Schwefelsäure, nachher die Destillation, darauf das Ammoniak weg. Ich erhielt endlich, nachdem ich das Chlor allein lange genug auf das von 150—200° siedende Oel hatte einwirken lassen, krystallisirte Chloropheniissäure.

Ich musste alsdann die Substanz zu erhalten suchen, welche diese Säure unmittelbar giebt. Ich nahm natürlich meine Zuflucht zur Destillation. Nachdem ich aber 50 Destillationen angestellt hatte, besass ich eine Menge von Oelen, deren Siedepuncte um 4—5° differirten und die nach nochmaligen Destillationen sich noch in ein mehr flüchtiges und nachher in ein weniger flüchtiges Oel theilten. Indessen reagirte das Chlor fast auf dieselbe Weise auf die meisten derselben.

Ich versuchte alsdann die Anwendung von Reagentien.

Ich schüttelte meine Oele mit Schwefelsäure. Es bildeten sich 2 Schichten. Die eine, fast farblos und leicht, bestand aus nicht angegriffenem Oele. Die andere, braun und dick, enthielt Schwefelsäure. Das mit Chlor behandelte Oel gab keine oder nur sehr wenig Chloropheniissäure.

Die Substanz, welche diese Säure erzeugte, befand sich daher in Verbindung mit Schwefelsäure. Wenn Wasser auf dieselbe gegossen wurde, so schied sich eine braune dicke Substanz ab, die grossentheils in Ammoniak löslich war, welches dadurch, besonders beim Luftzutritte, blau gefärbt wurde. Diese Farbe verschwand gleichfalls an der Luft in Folge von Verdunstung des Ammoniaks.

Da das Chlor und diese Substanz mir kein befriedigendes Resultat gegeben hatten, so neutralisirte ich die Auflösung in

Schwefelsäure mit Kreide. Ich schied durch Filtriren schwefelsauren Kalk ab und erhielt beim Abdampfen eine ziemlich reichliche und durch eine fremdartige Substanz blau gefärbte Salzmasse, welche aus einem Gemenge von 2 schwefelhaltigen Salzen bestand, aus denen ich die gesuchte Substanz nicht erhalten konnte.

Da ich glaubte, dass die Chlorophenissäure, welche 1 At. Wasser enthält, aus einer wasserhaltigen und vielleicht sauren Substanz entstehe und sich mit einer eigenthümlichen Substanz in Verbindung befinde, so brachte ich in das von 150—200° siedende Oel eine in der Wärme gesättigte Auflösung von Aetzkali. Ich setzte zugleich gepulvertes Kali zu. Sogleich erstarrte das Oel zu einer weissen teigigen krystallinischen Masse, und es entwickelte sich ein ausserordentlich starker und widriger Geruch.

Ich goss warmes Wasser auf die weisse Masse. Es bildeten sich zwei Schichten, die eine leicht und ölig, die andere schwerer und wässrig. Nach Abscheidung der letztern wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt. Es schied sich ein Oel ab, das leichter als die Auflösung des Chlorkaliums war. Nachdem ich es mit ein wenig Wasser gewaschen hatte, liess ich Chlor darauf reagiren und es änderte sich fast ganz in Chlorophenissäure um. Als ich so die gesuchte Substanz erhalten hatte, war mir es leicht, sie zu reinigen. Zu diesem Zwecke digerirte ich sie mit Chlorcalcium, nachher unterwarf ich sie der Destillation. Nach 5 oder 6 ähnlichen Operationen erhielt ich eine ölige Substanz, deren Siedepunct von 187—188° differirte. Da ich bemerkt hatte, dass es bei einer Temperatur von 8—10° fast ganz fest wurde, liess ich es sehr langsam erkalten, und als es zur Hälfte krystallisirt hatte, goss ich den flüssigen Theil ab. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle sind hinlänglich rein, und es würde, wie man sogleich sehen wird, unmöglich sein, sie durch Pressen zwischen Fliesspapier noch mehr zu reinigen. Man muss nur Sorge tragen, sie nicht zu sehr erkalten und besonders diess langsam geschehen zu lassen, damit sich grosse Krystalle bilden, die man leicht abtropfen lassen kann. Ferner muss die Flüssigkeit in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel enthalten sein, und wenn sie zur Hälfte fest geworden ist, muss man die Flasche umstürzen und so in

die Oeffnung eines andern Gefässes bringen, damit keine Luft zu den Krystallen treten kann.

Der auf diese Weise gereinigte Körper, den ich Phenylhydrat nenne, besitzt Eigenschaften, welche die grösste Analogie mit denen des Kreosots und der Carbolsäure von Runge haben. Es ist selbst wahrscheinlich, dass die Carbolsäure nur das Hydrat von unreinem Phenyl ist. Ich will die Eigenschaften, die es mit dem Kreosot gemein hat, mit *K*, und die, welche es mit der Carbolsäure gemein hat, mit *C* bezeichnen.

Das Phenylhydrat oder die Phenissäure ist fest, farblos und krystallisirt in langen Nadeln, welche wahrscheinlich dem geraden prismatischen Systeme mit rechtwinkliger Basis angehören.

Es schmilzt gegen 34—35° und siedet zwischen 187 und 188°. Das Kreosot wird selbst bei 27° unter 0° nicht fest, und man sieht zuweilen in der Carbolsäure Nadeln, die über 15° schmelzbar sind. Das Kreosot siedet bei 203° und die Carbolsäure bei 197,5°. Sein Geschmack und sein Geruch kommen denen des Kreosots sehr nahe, *C*.

Ich gab einigen Personen davon gegen Zahnschmerzen, und es brachte dieselbe Wirkung wie das Kreosot hervor. Es greift die Haut der Lippen und das Zahnfleisch stark an, *K*, *C*.

Seine Dichtigkeit beträgt 1,065 bei 18°, die des Kreosots 1,037 bei 20° und die der Carbolsäure 1,062 bei 20°.

Das Phenylhydrat brennt mit einer russigen Flamme, *K*, *C*.

Kaum ist die Luft zu seinen Krystallen hinzugetreten, so schmelzen sie. Es bedarf, wie es scheint, nur einer Spur von Feuchtigkeit, um sie flüssig zu machen, denn bei der Analyse gaben mir die Krystalle und das Oel fast dieselbe Zusammensetzung.

Es löst ein wenig Wasser auf und das Wasser kann eine geringe Menge davon auflösen, *K*, *C*. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen auf, und einige Tropfen dieser Flüssigkeiten hindern es, bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren.

Es löst den Schwefel auf und dieser krystallisirt beim Erkalten in rhombischen Octaëdern, *K*, *C*.

Es bringt den Eiweissstoff zum Gerinnen, *K*, *C*. Die Essigsäure löst es sehr gut auf.

Das Jod löst sich darin auf, kann aber dasselbe nicht verändern, *K*, *C*.

Das Brom greift es kräftig an, es entwickelt sich eine grosse Menge von Bromwasserstoffsäure, und wenn die ganze Reaction aufgehört, so erhält man eine krystallinische Substanz, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Das Brom reagirt lebhaft auf das Kreosot, und wenn die Einwirkung erschöpft ist, so bleibt ein braunes Oel zurück, welches durchaus keine Aehnlichkeit mit der Substanz hat, welche man mit dem Phenylhydrat erhält. Runge hat die Einwirkung des Broms auf die Carbolsäure nicht untersucht. Nach diesem Chemiker wird diese Säure vom Chlor angegriffen und es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Durch die Destillation wird sie wieder farblos, aber sie besitzt andere Eigenschaften. Das Phenylhydrat giebt mit Chlor Chlorwasserstoffsäure, nachher bildet sich krystallisirte Chlorophenissäure. Das Kreosot wird von dem Chlor lebhaft angegriffen, es bildet sich eine braune Substanz, welche keine Chlorophenissäure enthält.

Salpetersäure greift das Phenylhydrat mit äusserster Heftigkeit an. Jeder Tropfen Säure, den man darauf fallen lässt, erzeugt ein Zischen wie ein rothglühendes Eisen, das man in Wasser taucht, und beim Sieden wandelt sie sich ganz in Pikrinsäure (Kohlenstickstoffsäure) um.

Kreosot und Salpetersäure geben Oxalsäure. Carbolsäure färbt sich nach Runge durch Salpetersäure braun. Beim Schütteln bildet sich ein schwarzes Harz, welches sich von einer rothen Flüssigkeit abscheidet.

Schwefelsäure löst das Phenylhydrat unter Wärmeentwikkelung und ohne sich zu färben auf. Wasser, in diese Auflösung gegossen, bewirkt keinen Niederschlag, *K, C.*

Kalium greift es anfangs langsam an. Bei Anwendung einer gelinden Wärme erfolgt die Einwirkung schneller. Es entwickelt sich Wasserstoff und man erhält eine in Nadeln krystallisirte Substanz, *K, C.*

Festes Kali verbindet sich mit dem Phenylhydrat und bildet dieselbe Substanz, die man mit dem Kalium erhält. Die Verbindung ist in Wasser löslich, *K, C.* Flüssiges Ammoniak löst es nicht auf.

Wenn man einen Fichtenholzspan in Carbolsäure und nachher in Chlorwasserstoffsäure taucht, so färbt sich dieses Holz beim Trocknen schön blau. Nimmt man dieselbe Operation mit

dem Phenylhydrate vor, so hat das Holz fast seine Farbe nicht geändert, es ist kaum grünlich geworden. Taucht man aber das Holz in Salpetersäure, so nimmt es beim Trocknen eine schöne blaue Farbe an, welche schnell in's Braune übergeht.

Das Phenylhydrat reducirt das Quecksilberoxyd beim Sieden und scheidet das Silber im metallischen Zustande aus seinem salpetersauren Salze ab, *K.*

Wenn man einige Tropfen Phenylhydrat auf das braune Bleioxyd giesst, so entwickelt sich Wärme und es entsteht ein geringes Zischen. Setzt man hierauf einige Tropfen Wasser zu und lässt das Gemenge sieden, so entfärbt sich das Oxyd und man erhält eine braungelbe Substanz, welche Bleioxyd enthält. Die Einwirkung ist auch lebhaft, wenn man sich einer Auflösung des Phenylhydrats in Essigsäure bedient, *K.*

Wenn man Bleioxyd mit Phenylhydrat sieden lässt, so erhält man eine sehr dickflüssige Substanz. Wird sie mit einem Tropfen Alkohol berührt, so erstarrt sie sogleich zu einer festen Masse, die in siedendem Alkohol ein wenig löslich ist. Aetherdämpfe verwandeln diese flüssige Substanz ebenfalls in eine feste, welche einige Augenblicke nachher in ihren vorigen Zustand zurücktritt. Bei Anwesenheit von Wasser bleibt sie flüssig.

Das Phenylhydrat kann über geschmolzener Phosphorsäure destillirt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden.

Durch feste Chromsäure wird es mit Heftigkeit zersetzt.

Bei der Analyse gab es mir auf:

I. 0,3206
0,8920 Kohlensäure,
0,1910 Wasser.

II. 0,3525
0,9890 Kohlensäure,
0,2070 Wasser.

III. 0,315 flüssiges und bei 12° erstarrendes Phenylhydrat
0,877 Kohlensäure,
0,19 Wasser.

				Gef.		
			Ber.	I.	II.	III.
C_{12}	=	917	76,93	76,94	77,55	76,90
H_{12}	=	75	6,40	6,61	6,51	6,80
O_2	=	200	16,67	16,45	15,94	16,30
		1192	100,00	100,00	100,00	100,00.

Man wird weiter unten sehen, dass sich diese Formel darstellen lässt durch:

$$C_{12}H_{10}O + H_2O.$$

Runge hat die Carbolsäure nicht analysirt.

Das Kreosot enthält nach Ettling:

Kohlenstoff	76,2
Wasserstoff	7,8
Sauerstoff	16.0
	100,0.

Verbindungen des Phenylhydrats mit den Basen.

Das Phenylhydrat kann sich mit den alkalischen Basen, dem Baryt, dem Kalk und dem Bleioxyd verbinden. Ich glaube nicht, dass man es deswegen als eine Säure betrachten müsse, denn es röthet nicht die Lakmustinctur und verbindet sich nicht mit dem Ammoniak. Es ist vielmehr ein dem Alkohol, dem Zucker u. s. w. analoger Körper, bei dem das Wasser durch gewisse Oxyde ersetzt werden kann. Indessen spreche ich mich nicht mit Bestimmtheit darüber aus. Mit Kali bildet es eine in weissen, in Alkohol, in Aether und Wasser sehr löslichen Nadeln krystallisirte Verbindung. Es gelang mir nicht, diese Verbindung in einem Zustande von ziemlich grosser Reinheit zu erhalten, um eine genaue Analyse damit anstellen zu können. Ich erhielt sie immer mit einem geringen Ueberschusse von Kali. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch folgende Formel dargestellt werden muss:

$$C_{12}H_{10}O + KO,$$

mit oder ohne 1 At. Wasser. Diese Verbindung kann wasserfrei erhalten werden, wenn man Kalium mit Phenylhydrat erhitzt. Es entwickelt sich Wasserstoff und man erhält eine in Nadeln krystallisirte, in Wasser und Alkohol lösliche Substanz, von der die Säuren das Phenylhydrat abscheiden.

Nach Runge enthält das basische carbolsaure Bleioxyd, bei 200° getrocknet, 65,08 Oxyd und 34,92 Carbolsäure. Angenommen, dass das Phenylhydrat und die Carbolsäure dieselbe Substanz sind, so können diese Zahlen 3 At. Basis und 2 At. Säure entsprechen. Der Versuch giebt 2202 für die mit 3 At. Bleioxyd verbundene Carbolsäure, und 2 At. Phenylhydrat betragen 2160.

Der basische carbolsaure Kalk enthält nach Runge 48,35

Kalk auf 100 Säure. Diese Zahlen geben für 3 Atome Basis 2208 Säure.

Die Formel $3CaO + 2C_{12}H_{10}O + H_2O$ würde 2272 geben. Man könnte sie darstellen durch:

$$2(C_{12}H_{10}O + CaO) + (H_2O + CaO).$$

Das basische Bleisalz würde dieselbe Formel haben. Man kann aber nicht annehmen, dass dieses Salz 1 At. Wasser bei 200° zurückhält.

Nachdem ich einen geringen Ueberschuss von Phenylhydrat in Barytwasser gebracht hatte, liess ich das Ganze sieden, um den Ueberschuss an Phenylhydrat zu entfernen, und dampfte die Auflösung im trocknen luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur ab. Es bildete sich eine krystallinische Kruste, wovon 0,270 gaben 0,175 schwefelsauren Baryt, die 0,1147 Baryt entsprechen.

Das Gewicht der mit 1 At. Baryum verbundenen Substanz war daher 1295,00. Die Formel:

$$(C_{12}H_{10}O, BaO) + 2aq \text{ oder } C_{12}H_{12}O, H_2O + BaO + H_2O$$

giebt 1304,00.

Diese Verbindung, in einer Glasröhre erhitzt, entwickelt ein wenig Wasser, nachher eine farblose ölige Substanz von einem Geschmacke, der zuerst zuckersüss ist und nachher brennend wird. Sie scheint Phenylhydrat zu enthalten, denn wenn man einen Fichtenspan hineintaucht, so wird dieser blau, nachher braun, nachdem er mit einem Tropfen Salpetersäure berührt worden war.

Sulfophenissäure.

Wenn man gewöhnliche Schwefelsäure auf Phenylhydrat giesst, so verbinden sich diese beiden Körper in allen Verhältnissen und die Temperatur steigt ein wenig. Wenn man genug Schwefelsäure zusetzt, so fällt nach 24stündigem Beisammensein in das Gemenge gegossenes Wasser nichts daraus.

Sättigt man die Auflösung durch kohlensauren Baryt beim Sieden, filtrirt und dampft ab, so erhält man eine krystallinische Substanz, welche man durch Auflösen in siedendem Alkohol reinigt. Beim Erkalten setzt sich ein weisser Brei ab, welcher aus mikroskopischen, in Kugeln gruppirten Nadeln besteht. Man bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit ein wenig Alkohol,

zersetzt ihn nachher, indem man diejenige Menge Schwefelsäure darauf giesst, welche genau erforderlich ist, um den Baryt zu fällen. Wenn der Niederschlag durch Filtriren abgeschieden ist, so dampft man die Flüssigkeit im luftleeren Raume ab und erhält Sulfophenissäure in sirupartigem Zustande.

0,700 sulfophenissaurer Baryt, im luftleeren Raume getrocknet, verloren bei 100° daselbst 0,0637 und gaben nach dem Glühen 0,297 schwefelsauren Baryt.

Die Formel des krystallisirten Salzes ist daher:

$$(SO_3, C_{12}H_{10}O, H_2O) + (SO_3, BaO) + 3aq.$$

Die 3 At. Wasser entwickeln sich bei 100°.

		Ber.	Gef.
$SO_3, C_{12}H_{10}O, H_2O$	= 1693	48,56	48,47
SO_3, BaO	= 1458	41,81	42,43
$3H_2O$	= 337	9,63	9,10
	3488	100,00	100,00.

Der trockne sulfophenissaure Baryt giebt beim Glühen Phenylhydrat, welches den Eiweisstoff zum Gerinnen bringt und mit Kali eine krystallinische Verbindung bildet.

Das sulfophenissaure Ammoniak ist ein in kleinen Flittern krystallisirendes Salz. Man erhält es durch Sättigen von Sulfophenissäure durch Ammoniak.

1,000 sulfophenissaures Ammoniak, bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, wurden mit siedender Salpetersäure behandelt. Als die Entwickelung der rothen Dämpfe aufgehört hatte, wurde Barytwasser in die Auflösung gebracht. Das schwefelsaure Salz, auf einem Filter gesammelt und geglüht, wog 1,170, was 40,20 Schwefelsäure auf 100 Theile Salz giebt, woraus man erhält:

$C_{12}H_{10}O, H_2O$	= 1192	
$2SO_3$	= 1002	39,74
H_8N_2O	= 327	
	2521.	

In die vorhergehende salpetersaure Auflösung wurde Schwefelsäure in der Menge gegossen, die genau erforderlich ist, um den Barytüberschuss zu fällen; nachher wurde sie durch Abdampfen concentrirt, um einen Theil der Salpetersäure zu entfernen. Die concentrirte Auflösung wurde durch Aetzkali concentrirt. Es bildete sich ein reichlicher gelber, in Nadeln kry-

stallisirender Niederschlag. 12 Stunden nachher wurde er auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Er wog 1,100 Gr. Dieser Niederschlag war pikrinsaures Kali.

Wenn man zu 1 At. sulfophenissaurem Ammoniak 3 At. Salpetersäure zusetzt, so bilden sich 1 At. Pikrinsäure, 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Ammoniak und 3 At. Wasser.

$$(C_{12}H_{10}O, H_2O) + 2SO_3 + H_8N_2O + 3N_2O_5$$
$$= (C_{12}H_4N_6O_{13}, H_2O) + 2SO_3 + H_8N_2O + 3H_2O.$$

Nach dieser Formel hätte 1,00 Gr. sulfophenissaures Ammoniak 1,33 Gr. pikrinsaures Kali geben müssen. Der Versuch gab deren 1,10. Der Verlust rührt daher, dass ein Theil der Pikrinsäure durch Abdampfen der Salpetersäure mit fortgerissen werden musste, so wie daher, dass das pikrinsaure Kali ein wenig löslich ist.

Chlorophenissäure.

Es ist unnöthig, zur Bereitung dieser Säure Phenylhydrat anzuwenden. Man nimmt destillirtes Theeröl, so wie man es im Handel findet. Es kann das Pfund 50—60 Centimen kosten. Es enthält alle Substanzen, welche flüchtiger sind als das Naphtalin, und Naphtalin selbst. Man destillirt es zu mehreren Malen und setzt das Oel bei Seite, dessen Siedepunct von 170—190° differirt. Die letzten Portionen geben viel Naphtalin, welches mit wenig Kosten sehr leicht zu reinigen ist. Ich erhielt von 20 Pfd. Oel 5 Pfd. Naphtalin. Wenn letzteres mit ein wenig Oel verunreinigt ist, so bringt man es auf ein Filter, lässt das Oel so gut als möglich abtropfen und destillirt nachher dasselbe von Neuem. Beim Erkalten erhält man eine in grossen Schuppen krystallisirte feste Masse. Man zerstampft sie in einem Mörser und bringt sie in 4 oder 5 Trichter ohne Papier, welche man über einander stellt. In den ersten giesst man allmählig Alkohol, welcher alles Oel wegnimmt. Durch dieses allmählige Waschen konnte ich 5 Pfd. völlig weisses Naphtalin erhalten und wandte nur 1½ Litre Alkohol dazu an.

Um die Chlorophenissäure zu erhalten, leitet man einen Strom Chlor in das Oel, welches von 170—190° siedet. Man könnte die Einwirkung dieses Gases so lange fortsetzen, bis das Oel fest wird. Es ist aber besser, nach einem oder zwei Tagen, je nach der Menge der Substanz und je nach der Ge-

schwindigkeit des Chlorstromes, das Oel zu destilliren. Diese Operation muss an einem Orte angestellt werden, wo man die Nachbarn nicht belästigt. Denn der sich bei der Destillation verbreitende Geruch ist ausserordentlich stark, hält lange an und ist in sehr grossen Entfernungen merkbar. Es entwickelt sich viel Chlorwasserstoffsäure. Die ersten und letzten Portionen des übergegangenen Oeles werden bei Seite gesetzt. In der Retorte bleibt eine ziemlich beträchtliche Menge von Kohle zurück. Man leitet sogleich Chlor in das destillirte Oel, bis es zu einer krystallinischen teigigen Masse gerinnt. Man bringt diese auf Fliesspapier, um das anhängende Oel zu absorbiren, und presst die Krystalle aus.

Die auf diese Weise bereitete Chlorophenissäure enthält gewöhnlich ein wenig Oel und eine krystallinische Substanz, welche ich einstweilen *Chloralbin* nenne. Um diese Substanzen abzuscheiden, giesst man Ammoniak und Wasser darauf, bringt das Ganze zum Sieden und filtrirt. Das chlorophenissaure Ammoniak ist nicht sehr löslich und krystallisirt beim Erkalten. Man löst es in reinem Wasser wieder auf und giesst Chlorwasserstoffsäure darauf. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag, den man blos zu waschen und zu destilliren braucht, um vollkommen weisse und reine Chlorophenissäure zu haben.

Diese Säure hat viel Analogie mit der Chlorindoptensäure, die Erdmann kürzlich entdeckte, als er Chlor auf Indigo reagiren liess. Damit man sie vergleichen kann, glaube ich an die hauptsächlichsten Eigenschaften der Chlorophenissäure erinnern zu müssen, so wie an die neuen Beobachtungen, die ich an ihr gemacht habe. Diese Verbindung ist kaum löslich in Wasser, sie besitzt einen sehr durchdringenden, anhaltenden und charakteristischen Geruch. Sie ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt sowohl beim Auflösen als beim Sublimiren in langen seidenglänzenden Nadeln von der grössten Feinheit. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet die in einer verschlossenen Flasche enthaltene geschmolzene Säure dem Schimmel ähnliche Nadeln. Sie schmilzt bei 44°. Beim Erkalten kann man sie in geraden mikroskopischen Prismen mit rechtwinkliger Basis erhalten. Sie siedet gegen 205° und destillirt über, ohne sich zu verändern.

Siedende Salpetersäure verwandelt sie in eine gelbe, in Flittern krystallisirte Substanz.

Nordhäuser Schwefelsäure löst sie sehr gut in der Wärme beim Erkalten auf. Die Flüssigkeit gerinnt zu einer aus Nadeln bestehenden Masse.

Das chlorophenissaure Ammoniak besitzt eine geringe alkalische Reaction. Es krystallisirt in Nadeln. In Kupfersalze gegossen, bildet es einen braunrothen Niederschlag. Dieser Niederschlag ist löslich in siedendem Alkohol, welcher sich braun färbt. Beim Erkalten erhält man braune und glänzende Nadeln, welche schiefe Prismen mit rechtwinkliger Basis sind.

Das Ammoniaksalz giebt mit folgenden Salzen:

Mit dem salpetersauren Silberoxyd einen zeisiggelben Niederschlag.

Mit Chlorcalcium einen weissen gallertartigen Niederschlag. Wenn das Chlorcalcium verdünnt ist, so findet kein Niederschlag statt.

Das Chlorbaryum verhält sich wie das Chlorcalcium. Wenn man die beiden concentrirten und siedenden Auflösungen mischt, so erhält man in langen Nadeln krystallisirten chlorophenissauren Baryt.

Quecksilberchlorür giebt einen etwas gelben Niederschlag.

Essigsaures Nickeloxyd giebt einen in Alkohol löslichen Niederschlag.

Ich glaubte, dass es nothwendig wäre, die Zusammensetzung dieser Säure von Neuem zu bestimmen, weil meine vorigen Analysen $^1/_{100}$ Kohlenstoff mehr gaben, als man nach der von mir angegebenen Formel hätte erhalten sollen.

I. 0,400 geschmolzene Säure gaben:

0,540 Kohlensäure,
0,060 Wasser.

II. 0,500 im luftleeren Raume getrocknete, nachher destillirte Säure gaben:

0,665 Kohlensäure,
0,070 Wasser.

III. 0,500 destillirte Säure:

0,666 Kohlensäure,
0,073 Wasser.

IV. 0,500, durch Kalk in der Rothglühhitze zersetzt, gaben 1,070 Chlorsilber, die 52,8 p. C. Chlor entsprechen.

V. 1,000 chlorophenissaurer Baryt, im luftleeren Raume bei 100° getrocknet, liessen durch Schwefelsäure 0,439 schwefelsauren Baryt, welcher 0,2881 Basis enthält, was für das Atomgewicht 2364 giebt.

Diese Zahlen leiten auf folgende Formel:

		Ber.	Gef. I.	Gef. II.	Gef. III.
C_{12}	= 917,2	36,93	37,33	36,775	36,83
H_8	= 37,4	1,50	1,66	1,554	1,63
Cl_6	= 1329,0	53,51	52,80	52,800	52,80
O_2	= 200,0	8,06	8,21	8,871	8,74
	2483,6	100,00	100,00	100,000	100,00.

Diess lässt sich darstellen durch $C_{12}H_4Cl_6O + H_2O$.

Die Zusammensetzung der Säure in dem Barytsalze ist:

C_{12}	= 917,2	38,68
H_4	= 25,0	1,05
Cl_6	= 1329,0	56,05
O	= 100,0	4,22
	2371,2	100,00.

0,580 chlorophenissaures Silberoxyd, bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, gaben 2,737 Chlorsilber. Diess macht für das Atomgewicht der Säure 2350. Das Barytsalz gab 2364.

0,400 chlorophenissaures Ammoniak, im luftleeren Raume getrocknet, gaben:

0,492 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

0,500 gaben durch Kalk 1,010 Chlorsilber.

0,500 gaben eine Menge Stickstoff, welche 7,2 p. C. entspricht, woraus man ableitet:

		Ber.	Gef.
C_{12}	= 917	34,01	34,01
H_{12}	= 75	2,70	2,50
Cl_6	= 1328	49,20	49,83
O_2	= 200	7,53	6,46
N_2	= 177	6,56	7,20
	2697	100,00	100,00

$= C_{12}H_4Cl_6O + 4H_2N_2O$.

Diese Formeln zeigen, dass das Phenylhydrat bei seiner Verwandlung in Chlorophenissäure 6 At. Wasserstoff gegen 6 At. Chlor ausgetauscht hat:

$$(C_{12}H_{10}O, H_2O) + Cl_{12} = (C_{12}H_4Cl_6O, H_2O) + H_6Cl_6.$$

Chlorophenessäure.

Ich habe kein neues Verfahren aufgesucht, um diese Säure rein zu erhalten. Ich will blos erwähnen, dass sie sich vor der Chlorophenissäure bildet und dass sie sich unter dem Einflusse des Chlors in diese letztere Säure unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure umwandelt.

Diese Säure, welche ein wenig von der vorigen enthielt, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

			Ber.	Gef.
C_{12}	=	917	44,7	41,5
H_8	=	50	2,5	2,8
Cl_4	=	885	43,1	43,0
O_2	=	200	9,7	12,7
		2052	100,0	100,0.

Dieser Unterschied beim Kohlenstoffe rührt davon her, dass ich sie nicht völlig von der Chlorophenissäure abscheiden konnte. Ihre Zusammensetzung ist die des Phenylhydrats, dessen 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Chlor ersetzt sind.

Durch die Einwirkung des Chlors auf Indigo erhielt Erdmann eine Substanz, die er *Chlorindopten* nannte und welche dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirte Chlorophenissäure hat. Sie ist ein wenig löslich in siedendem Wasser und besitzt einen erregenden Geruch. Alkohol löst sie schon in der Kälte auf, jedoch in grösserer Menge in der Wärme. In der Hitze destillirt sie über, wobei sie sich zum Theil zersetzt, und sie sublimirt über in Nadeln oder in weissen Blättchen.

Mit dem Kali erzeugt sie 2 Körper, das *Chlorindatmit* und die *Chlorindoptensäure*. Die letztere besitzt die Zusammensetzung der Chlorophenissäure, weniger 1 At. Wasser. Ihre Formel in den Salzen ist $C_{12}H_4Cl_6$. Sie hat viel Aehnlichkeit mit der Chlorophenissäure. Das chlorindoptensaure Kali fällt das salpetersaure Silberoxyd citronengelb und das essigsaure Kupferoxyd violett purpurroth.

Das französische Journal, worin sich ein Auszug aus der Abhandlung von Erdmann befindet, giebt die Eigenschaften dieser Säure nicht an. Man sieht darin blos, dass Säuren das Kalisalz in weissen Flocken fällen, welche hinsichtlich ihres Geruches und ihrer Reactionen mit dem Chlorindopten Aehnlichkeit haben.

Ich will blos bemerken, dass die Chlorophenessäure sehr flüchtig ist, ohne sich zu zersetzen, und dass Alkohol sie in allen Verhältnissen auflöst. Ich verweile bei diesen Analogien, weil wir bereits gesehen haben, dass die Sulfophenissäure und der Indigo bei der Behandlung mit Salpetersäure eine und dieselbe Verbindung, die Pikrinsäure, erzeugten *).

Bromophenissäure.

Um diese Säure zu bereiten, bediente ich mich des Phenylhydrats und nicht des Steinkohlenöles, weil ich zu viel Brom hätte anwenden müssen.

Wenn man das letztere auf Phenylhydrat bringt, so steigt die Temperatur sehr, und diese Temperaturerhöhung ist mit einer beträchtlichen Entwickelung von Bromwasserstoffsäure begleitet.

Man setzt so viel Brom zu, bis ein Aufbrausen stattfindet, und giebt gegen das Ende eine gelinde Wärme. Nach dem Erkalten erhält man eine braune Masse, welche man auf folgende Art reinigt. Man giesst Ammoniak und Wasser zu und bringt das Ganze zum Sieden. Durch Filtriren entledigt man sich eines geringen Theils einer braunen Substanz, und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt man die ammoniakalische Auflösung. Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag von Bromophenissäure, welche man filtrirt, wäscht und destillirt.

Die auf diese Weise bereitete Säure ist farblos und besitzt einen Geruch, ähnlich dem der chlorhaltigen Säure. Sie krystallisirt entweder durch Schmelzen, oder durch Auflösen, oder durch Sublimiren in sehr dünnen Nadeln. Sie sublimirt nicht in verschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur. Sie ist weit weniger löslich in Alkohol und in Aether als die chlorhaltige Säure. Sie destillirt, ohne sich zu verändern.

---

*) Vgl. über die Identität der Chlorindoptensäure mit der Chlorophenissäure die Anmerkungen zur folgenden Abhandlung. d. Red.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln. Bringt man es in concentrirte Auflösungen von Chlorcalcium und Chlorbaryum, so bilden sich darin in Nadeln krystallisirende Niederschläge, aber in wenig verdünnten Auflösungen erfolgt nichts.

Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie einen orangefarbenen Niederschlag, mit dem essigsauren Silberoxyd einen weissen Niederschlag und mit dem essigsauren Kupferoxyd einen in Alkohol löslichen rothbraunen Niederschlag.

Die bromophenissauren Salze geben mit den Säuren einen flockigen Niederschlag und lassen beim Glühen gewöhnlich einen Rückstand von Bromür unter Entwickelung von Bromophenissäure.

0,400 im luftleeren Raume getrocknete, nachher geschmolzene Säure gaben:

0,327 Kohlensäure und
0,034 Wasser.

0,500 gaben mit Kalk bei Rothglühhitze und mit salpetersaurem Silberoxyd 0,850 Bromür, welches 0,357 Brom enthielt. Hieraus erhält man:

			Ber.	Gef.
C_{12}	=	917,2	22,40	22,55
H_6	=	37,5	0,91	0,94
Br_6	=	2934,0	71,76	71,40
O_2	=	200,0	4,93	5,11
		4088,7	100,00	100,00.

Sie ist isomerisch mit dem Bromindopten.

Nitrophenessäure.

Um diese Säure zu bereiten, wendet man Steinkohlenöl an, dessen Siedepunct von 160 — 190° differiren kann. Man giesst es in eine sehr grosse Porcellanschale und setzt allmälig gewöhnliche Salpetersäure zu, ungefähr 12 Th. Säure auf 10 Th. Oel. Es wird mit ausserordentlicher Heftigkeit angegriffen. Das Aufblähen ist beträchtlich und, was ziemlich sonderbar ist, es wird kaum von einigen rothen Dämpfen begleitet.

Da man sich hinsichtlich der Dimensionen der Porcellanschale irren kann, ist es vortheilhaft, eine andere ähnliche daneben zu haben, um einen Theil des Oeles darein zu giessen, wenn dieses überlaufen sollte.

Die Substanz wird dick und erhitzt sich allmählig. Wenn man, sobald das Blähen aufgehört hat, Salpetersäure zusetzt, so ist es unnöthig, die Schale gegen das Ende der Operation zu erhitzen. Nach Beendigung derselben giesst man ein wenig Wasser auf die rothbraune Substanz, welche sich gebildet hat, um die Salpetersäure zu entfernen. Nachher setzt man Ammoniak und Wasser zu. Man bringt das Ganze zum Sieden und bringt die Flüssigkeit auf ein grosses Filter, damit die Auflösung schnell durchgeht. Auf dem Filter oder in der Schale bleibt eine sehr dicke braune Substanz *A* zurück, welche man bei Seite setzen muss.

Die ammoniakalische Auflösung, welche sehr braun ist und die Haut stark gelb färbt, setzt eine braune feste Substanz ab, welche kaum krystallinisches Aussehen besitzt. 24 Stunden nachher decantirt man die Mutterlauge, in die man die Säure bringt. Es bildet sich ein brauner weicher harziger Niederschlag, welchen man mit der Substanz *A* vereinigt. Man löst den braunen, kaum krystallinischen Absatz in siedendem Wasser wieder auf. Man filtrirt und lässt krystallisiren. Man erhält alsdann feine kurze Nadeln, welche sehr unrein sind. Man löst sie auf und lässt sie zweimal krystallisiren. Bei der vierten oder fünften Krystallisation erhält man ein Ammoniaksalz, welches fast rein ist.

Bei Behandlung eines Kilogramms erhielt ich 400 Gr. Salz.

Ich hatte die letztere Auflösung in ein cylindrisches Gefäss von 2 Fuss Höhe und 8—10 Zoll Durchmesser gebracht. Die Krystalle, welche sich darin gebildet hatten, waren Nadeln von 1½ Fuss Länge, feiner als Haare, und standen fast vertical. Am Ende des obern Theils befand sich eine Schicht von 6 Linien Dicke, welche durch die horizontal liegenden Nadeln gebildet war und von der Axe des Gefässes in Strahlen ausging. Das Ganze glich einer mit einem Strohdache bedeckten Getreidegarbe und bot das schönste Aussehen dar.

Die Mutterlaugen müssen zusammengegossen und concentrirt werden. Sie geben noch Krystalle.

Man bringt das Ammoniaksalz in einen Trichter, auf dessen Boden man ein Stück Glas legt, und wäscht es mit kaltem Wasser.

Um die Säure zu erhalten, löst man das Salz portionen-

weise in einer sehr grossen Menge von siedendem Wasser auf, giesst nachher Salpetersäure darauf und filtrirt sogleich durch graues Papier. Die Auflösung muss schnell durchgehen, denn kaum sinkt ihre Temperatur um einige Grade, so setzt sich die nur wenig lösliche Nitrophenessäure ab.

Nach dem Erkalten der Auflösung decantirt man sie, bringt sie zum Sieden und setzt eine neue Portion Ammoniaksalz zu, welches man auch durch Salpetersäure zersetzt und so fort. Durch dieses Filtriren befreit man die Säure von einer geringen Menge einer in Wasser unlöslichen braunen Substanz. Die Krystalle, welche sich abgesetzt haben, sind ein wenig blätterig, gruppiren sich in kleinen farrenkrautähnlichen Blättern und sind mit einer geringen Menge von Oel verunreinigt. Man scheidet letzteres leicht ab, indem man die Krystalle in siedendem Alkohol auflösen lässt. Beim Erkalten setzen sich rechtwinklige Tafeln ab, während das Oel in der Auflösung zurückbleibt.

Statt das Ammoniaksalz portionenweise zu zersetzen, könnte man es ganz in ein wenig siedendem Wasser auflösen und Salpetersäure hineingiessen. Nach dem Erkalten müsste man die Säure in Alkohol auflösen und sie zwei- oder dreimal krystallisiren lassen.

Die Nitrophenessäure ist ein sehr merkwürdiges Product, sowohl wegen seiner Zusammensetzung, als wegen seiner Eigenschaften und der Schönheit seiner Salze. Es wird wahrscheinlich in den Laboratorien sehr gewöhnlich werden, und vielleicht wird man es bald in den Gewerben anwenden. Es besitzt folgende Eigenschaften:

Seine Farbe ist viel mehr blond als gelb. In dünnen Platten ist es fast farblos. Es besitzt durchaus keinen Geruch. Sein Geschmack, der im ersten Augenblicke nicht sehr bestimmt ist, wird nachher sehr bitter. Es krystallisirt in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis. Die 8 Kanten, welche den grossen Verticalflächen angehören, sind unvollkommen. Es kommt gegen 104° in's Sieden und krystallisirt beim Erkalten zu einer fasrig-blätterigen Masse.

Hat man es mit einigen Decigr. zu thun, so kann man sie destilliren, ohne dass sie sich zersetzt. Wenn man sie aber heftig in einer kleinen Röhre erhitzt, so detonirt sie ein wenig

unter Erzeugung einer von einem schwarzen Rauche begleiteten rothen Flamme und unter Zurücklassung eines Kohlenrückstandes. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt sie mit einer rothen russigen Flamme, oder sie detonirt ein wenig.

Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser und ein wenig löslich in siedendem. Aether und Alkohol lösen sie sehr gut auf. Der letztere löst in der Wärme fast den vierten Theil seines Gewichtes davon auf.

Siedende Chlorwasserstoffsäure löst sie ein wenig auf und lässt sie in farrenkrautähnlichen Blättern krystallisiren.

Schwefelsäure löst sie sehr gut in der Wärme auf. Wasser fällt sie aus dieser Auflösung.

Nordhäuser Schwefelsäure löst sie bei einer gelinden Wärme auf, nachher zersetzt sie dieselbe mit Heftigkeit. Es entwikkelt sich viel Gas. Beim Sättigen der zurückbleibenden Flüssigkeit mit Baryt erhält man ein Salz, welches ich nicht untersucht habe. Wollte man über dieses Product Untersuchungen anstellen, so müsste man auf geringe Mengen von Nitrophenessäure reagiren, sonst würde die Flüssigkeit braun und dick.

Brom zersetzt sie unter Erzeugung eines Productes, das ich untersuchen will.

Chlor scheint sie nicht anzugreifen, selbst in der Wärme nicht.

Siedende Salpetersäure zersetzt sie schnell und es bildet sich eine andere Säure, die ich weiter unten beschreiben will.

Bei Anwesenheit von Wasserstoff, welcher durch Schwefelsäure und Zink erzeugt wurde, löst sie sich allmählig auf und die Flüssigkeit wird rosenfarbig. Giesst man einen Ueberschuss von Ammoniak zu, so wird sie grün, ohne einen Niederschlag zu geben.

Unter dem Einflusse des Baryts und des schwefelsauren Eisenoxyduls giebt sie ein rothes Salz, das wahrscheinlich aus einem der Nitrohämatinsäure ähnlichen Körper besteht.

Sie färbt im Allgemeinen die Haut, die Haare und die Gewebe sehr stark gelb.

Bei der Analyse gab sie auf:

I. 0,400

0,570 Kohlensäure,

0,083 Wasser.

II. 0,400

0,567 Kohlensäure,

0,083 Wasser.

III. 0,400

0,571 Kohlensäure,

0,081 Wasser.

IV. 0,400 gaben 55,5 Cb.C. Stickstoff bei 0,768 Mm. und 20°. Diess macht 16 p.C.

V. 0,400 gaben 54 Cb.C. Stickstoff bei 0,765 Mm. und 20°. Diess macht 15,53 p.C. Hieraus schliesst man:

			Gef.		
		Ber.	I.	II.	III.
C_{12}	= 917,2	39,53	39,402	39,19	39,47
H_8	= 50,0	2,15	2,303	2,30	2,25
N_4	= 354,1	15,20	15,770	15,76	15,76
O_{10}	= 1000,0	43,12	42,525	42,75	42,53
	2321,3	100,00	100,000	100,00	100,00.

Diese Zusammensetzung lässt sich durch folgende Formel darstellen:

$$C_{12}H_6N_4O_9 \quad + H_2O,$$

oder durch $C_{12}H_6O_5 \quad + 2N_2O_3 + H_2O,$

oder durch $C_{12}H_6O(2N_2O_4) + H_2O.$

Wenn man das rohe Resultat betrachtet, so sieht man, dass das Phenylhydrat bei seiner Umwandlung in Nitrophenessäure 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. salpetrige Salpetersäure ausgetauscht hat. Dieses Resultat ist dem ähnlich, welches ich mit dem Naphtalin und Anthracen erhalten habe.

Nitrophenessaure Salze.

Sie sind gelb oder orangefarbig. Fast alle sind löslich in Wasser und krystallisirbar. Ihre Auflösungen färben die Gewebe stark gelb. Sie detoniren sehr gering bei einer Temperatur, welche einige Grade unter dem Schmelzpuncte des Bleies ist. Im verschlossenen Gefässe erhitzt, zersetzen sie sich unter Lichtentwickelung. Die Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure scheiden die Nitrophenessäure daraus ab. Man bereitet sie direct durch die Säure und die Oxyde oder ihre kohlensauren Salze. Das Bleisalz kann durch doppelte Zersetzung erhalten werden.

Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, brachte ich sie in einen Platintiegel und benetzte sie mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Nach gelindem Erhitzen goss ich Aether auf die Masse, um den grössern Theil der Nitrophenessäure aufzulösen, nachher glühte ich den Rückstand. Ohne diese Vorsichtsmaassregel erfolgt immer eine Detonation oder ein sehr starkes Aufblähen, selbst wenn man noch so langsam erhitzt. Diess hängt davon ab, dass die beiden Säuren, die Schwefelsäure und die Nitrophenessäure, eine Verbindung bilden, welche nicht flüchtig ist und die sich gewöhnlich unter Detoniren oder Aufblähen zersetzt.

Nitrophenessaures Kali. Es ist gelb, krystallisirt in glänzenden Nadeln mit 6 Seiten, von deren einer der Winkel 115° beträgt. 1 Gr. dieses Salzes, in 45 Cb. C. siedenden Alkohols aufgelöst, gab beim Erkalten noch Krystalle. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich. Wenn man es ein wenig erwärmt, so werden sie roth, ohne an Gewicht zu verlieren. Beim Erkalten nimmt es seine Farbe wieder an. Beim Erhitzen über 100° zerbrechen seine Krystalle, werden undurchsichtig und verlieren Wasser. Endlich bei einer ziemlich hohen Temperatur schmilzt und nachher detonirt es.

0,700 Salz verloren im luftleeren Raume bei 100° 0,028,
0,500 — — — — — — — 0,019.
0,500 wasserhaltiges Salz gaben 0,186 schwefelsaures Kali, die 0,100565 Basis enthielten. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist daher:

$$C_{12}H_6O_9N_4 + KO + aq.$$

Stellt man die Nitrophenessäure durch das Zeichen nPe dar, so hat man:

		Ber.	Gef.
nPe =	2208,8	75,87	75,99
KO =	590,0	20,26	20,11
H_2O =	112,5	3,87	3,90
	2911,3	100,00	100,00.

Nitrophenessaures Natron. Es krystallisirt in ziemlich löslichen seidenglänzenden gelben Nadeln.

Nitrophenessaures Ammoniak. Es ist gelb, nicht sehr löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol, krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln von 1½ Fuss Länge.

Nitrophenessaurer Baryt. Dieses Salz ist eins der schön-

sten, die es giebt. Seine Farbe hat Aehnlichkeit mit der des doppelt-chromsauren Kali's, und es krystallisirt in dicken schiefen Prismen mit sechseckiger Basis. Die Winkel, welche die Seiten mit einander bilden, betragen 89° und 135,30°. Wenn man in der Mutterlauge die rothen Krystalle wieder auflöst, welche sich davon abgeschieden haben, so erhält man bald rothe dicke Prismen, bald gelbe Nadeln. Ich weiss nicht, wovon dieser Unterschied abhängt, denn diese beiden Varietäten haben dieselbe Zusammensetzung. Zuweilen wandeln sich diese Nadeln, wenn man sie auf ein Filter bringt, zum Theil in kleine rothe Prismen um.

1,000 Salz verloren im luftleeren Raume bei der gewöhnlichen Temperatur 0,065.

0,9350 Salz, im luftleeren Raume getrocknet, verloren bei 100° 0,0892.

0,0458 Salz, bei 100° getrocknet, gaben mit Schwefelsäure schwefelsauren Baryt, welcher 0,2562 Basis enthielt.

Diess macht in 100 Theilen:

		Ber.	Gef.
nPe =	2208,8	59,24	58,96
BaO =	957,0	25,67	25,62
$3H_2O$ =	337,5	9,05	8,92
$2H_2O$ =	225,0	6,04	6,50
	3728,3	100,00	100,00

Das krystallisirte Salz $= nPe + BaO + 5aq$,
das bei gewöhnlicher Temperatur
getrocknete Salz $= nPe + BaO + 3aq$,
das bei 100° getrocknete Salz $= nPe + BaO$.

Nitrophenessaurer Strontian und Kalk. Wenn man eine warme und concentrirte Auflösung von nitrophenessaurem Ammoniak in Chlorstrontium oder Chlorcalcium giesst, so erhält man nach einigen Secunden seidenglänzende Krystalle mit dem erstern und aus strahligen Nadeln bestehende kleine Körner mit dem zweiten.

Das neutrale Ammoniaksalz bildet keinen Niederschlag in den Salzen des Kupferoxyds, Cadmiumoxyds, der Magnesia, des Manganoxyduls, des Kobaltoxyds, des Nickeloxyds und des Quecksilberoxyds.

Alaun giebt einen in Nadeln krystallisirten Niederschlag nur dann, wenn er concentrirt ist.

Das concentrirte salpetersaure Silberoxyd giebt einen reichlichen gelb-ziegelrothen Niederschlag. Ist es ein wenig verdünnt, so bildet sich der Niederschlag später und er ist in Nadeln krystallisirt. Wenn man endlich die Auflösung noch etwas mehr verdünnt, so findet kein Niederschlag statt. Das Silbersalz ist in Alkohol löslich.

Nitrophenessaures Kobaltoxyd. Man erhält es dadurch, dass man die Säure auf das kohlensaure Salz reagiren lässt. Es krystallisirt in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis, die von zwei kleinen Flächen begrenzt ist. Es ist braungelb und seine Auflösung ist braun. Wenn man Ammoniak hineingiesst, so bildet sich ein gelber, schmelzbarer und detonirender Niederschlag.

Nitrophenessaures Kupferoxyd. Es ist gelb, löslich und krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Seine Auflösung ist gelb. Wenn man Ammoniak hineingiesst, so bildet sich ein in gelben Nadeln krystallisirender Niederschlag. Setzt man einen grossen Ueberschuss von diesem Alkali zu, so scheint der Niederschlag sich nicht merklich aufzulösen und die Flüssigkeit bleibt gelb, er ist aber in einem Ueberschusse von Wasser löslich.

Anderthalb-basisches nitrophenessaures Bleioxyd. Dieses Salz wird erhalten, wenn man eine weingeistige und siedende Auflösung von Nitrophenessäure in eine weingeistige, siedende und mittelmässig concentrirte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giesst. Beim Erkalten erhält man mikroskopische Nadeln von schöner gelber Farbe, die sich zu einer Kugel gruppirt haben.

0,600 dieses Salzes verloren nichts bei 100° im luftleeren Raume, und sie gaben 0,400 schwefelsaures Salz, die 0,294 Oxyd enthielten.

Diess macht in 100 Theilen:

			Ber.	Gef.
2nPe	=	4418	51,4	51,0
3PbO	=	4182	48,6	49,0
		8600	100,0	100,0.

Doppelt-basisches nitrophenessaures Bleioxyd. Dieses Salz, welches gelb ist und eins der am meisten detonirenden, wird

erhalten, wenn man das Ammoniaksalz in eine siedende und mit essigsaurem Bleioxyd verdünnte Auflösung giesst.

0,500 verloren im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur 0,042 und bei 100° 0,047 Wasser. Sie gaben eine Menge von schwefelsaurem Salz, welche 0,228 Oxyd enthielt. Diess macht in 100 Theilen:

		Ber.	Gef.
nPe	= 2208,8	40,55	40,00
2PbO	= 2788,0	51,18	50,60
$4H_2O$	= 450,0	8,27	9,40
	5446,8	100,00	100,00.

Das Barytsalz = nPe + BaO + 3aq + aq,
das Bleisalz = nPe + PbO + 3aq + PbO, aq.

Nitrophenissäure (Pikrinsäure).

Als ich zum ersten Male diese Säure erhielt, so war ich weit davon entfernt, zu glauben, dass es Pikrinsäure sei, so sehr wich ihre anscheinende Krystallform von der mit dem Indigo erzeugten Säure ab. Ich stellte eine vollständige Untersuchung damit an, und ich will meine hauptsächlichsten Resultate derselben angeben, sowohl um die zu bestätigen, welche Dumas und Wöhler erhielten, als um einige Lücken auszufüllen, welche in der Geschichte dieser Säure vorkommen.

Das neue Verfahren, welches ich zu ihrer Bereitung angeben will, giebt sie in so reichlicher Menge, dass man sie nicht mehr aus Indigo bereiten wird.

Man giesst alle von der Bereitung des nitrophenessauren Ammoniaks herrührenden Mutterlaugen zusammen und zersetzt sie durch Salpetersäure. Man bringt den sich mit den braunen harzigen Substanzen *A* bildenden Niederschlag in eine Schale, giesst nachher gewöhnliche Schwefelsäure darauf und bringt das Ganze zum Sieden.

Um die Pikrinsäure, welche sich gebildet hat, zu reinigen, wendet man dasselbe Verfahren an, welches zur Bereitung der Nitrophenessäure angegeben wurde, d. h. man wäscht den Rückstand der Behandlung durch Salpetersäure mit ein wenig Wasser. Man sättigt sie nachher mit Ammoniak. Man filtrirt, dampft ab und lässt zu wiederholten Malen krystallisiren. Es würde

ohne Zweifel besser sein, das Ammoniak durch Kali zu ersetzen, wegen der Unlöslichkeit des pikrinsauren Kali's.

Das Ammoniaksalz wird durch Auflösung in siedendem Alkohol gereinigt. Beim Erkalten erhält man schöne Nadeln von pikrinsaurem Ammoniak. Man zersetzt es nachher durch Salpetersäure, um die Pikrinsäure zu erhalten. Dieses Verfahren kann sehr veränderliche Mengen von Pikrinsäure geben. Diess hängt von der Menge der bereits erhaltenen Nitrophenessäure ab. Auf jeden Fall bereitet man sie leicht, wenn man die unreine Nitrophenessäure mit Salpetersäure kocht. Nach einigen Minuten ist die Operation beendigt. Um die Pikrinsäure zu reinigen, lässt man sie in Alkohol krystallisiren.

So wie ich diese Säure erhielt, zeigte sie mir niemals die Krystallform, welche man in den Lehrbüchern der Chemie angegeben findet, nämlich gleichseitige dreieckige Platten. In Wasser krystallisirt sie in sehr langen rechtwinkligen Blättchen, bei denen die zwei kleinen Seiten durch vier andere Linien ersetzt werden. In Alkohol und Aether krystallisirt sie in grossen Platten, welche dieselbe Form wie die vorigen haben. Bei einer langsamen Abdampfung erhält man Krystalle von vollkommener Nettigkeit und von 1 Zoll Länge. Es sind gerade Prismen mit 6 Seiten. Die Grundflächen werden durch die Spitzen eines Octaëders mit rhombischer Basis ersetzt. Ich liess gleiche Mengen von Pikrinsäure und Nitrophenessäure zehnmal in Aether krystallisiren und erhielt jedes Mal mit der erstern grosse Krystalle, während die letztere mir immer sehr kleine gab. Jedoch haben diese beiden Varietäten genau dieselbe Form und ihre Winkel haben dieselbe Grösse.

Nach Liebig ist die Pikrinsäure wasserfrei und enthält keinen Wasserstoff. Nach Dumas hat sie zur Formel:

$$C_{12}H_4O_{13}N_6.$$

Meine Analysen bestätigen die von Dumas erhaltenen Resultate.

I. 0,400 gaben 0,401 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

II. 0,400 gaben 0,459 Kohlensäure und 0,053 Wasser.

III. 0,300 gaben 48 Cb. C. Stickstoff bei 20° und bei 0,768 Mm. Luftdruck, oder 44,1 Cb. C. bei 0° und 0,760 Mm. Diess macht in 100 Theilen:

		Ber.	Gef. I.	Gef. II.
C_{12}	= 917,2	31,80	31,86	31,78
H_6	= 37,5	1,30	1,52	1,30
N_6	= 531,0	18,40	18,62	18,62
O_{14}	= 1400,0	48,50	48,00	48,30
	2885,7	100,00	100,00	100,00.

Dumas sagt in seiner Abhandlung über die Indigverbindungen, dass die *trockne Säure* $C_{12}H_4N_6O_{13}$ zur Formel habe. Uebrigens führt er keine Analysen an *).

Beim ersten Blicke glaubte ich, dieser Ausdruck bedeute, *die getrocknete freie Säure* hätte diese Formel. Da ich noch nicht gewiss war, ob die Nitrophenissäure Pikrinsäure sei, wollte ich mich direct davon überzeugen, ob diese beiden Körper Wasser enthielten. Zu diesem Zwecke erhitzte ich 1 Gr. trockne Nitrophenissäure mit 5 Gr. fein gepulvertem Bleioxyd etwas über 100°. Nach einigen Secunden lief Wasser an den Wänden der Röhre herab, worin ich diese Operation vornahm. Nachdem ich sie in den luftleeren Raum gebracht hatte, fand ich einen Verlust von 0,036. Nach der Berechnung

$$C_{12}H_4N_6O_{13} + H_2O$$

muss der Verlust 3,88 p.C. betragen. Ich erhielt 3,60.

Ich wollte dieselbe Operation mit Pikrinsäure wiederholen. Anfangs lief ein wenig Wasser an den Wänden der Röhre herab, im Augenblicke aber, wo ich sie unter den Recipienten der Luftpumpe brachte, erfolgte eine so starke Detonation, wie die eines Flintenschusses. Ich liess von diesem Versuche ab in Folge des mich dabei betroffenen Unfalles. Jedoch durfte ich aus dieser Detonation nicht schliessen, dass die Pikrinsäure und die Nitrophenissäure zwei verschiedene Körper sind, denn bei einem vorläufigen Versuche habe ich mich überzeugt, dass, wenn man Nitrophenissäure mit Bleioxyd bei 250° oder 300°

*) Laurent's Bemerkung bezieht sich auf die in den *Annal. de Chim. et de Phys. XLIII. 265* bekannt gemachte Abhandlung, und nicht auf die, welche wir kürzlich in Bd. II. S. 204 bekannt gemacht haben, worin alle Analysen sich vorfinden. (R.) S. dies. Journ. XXIV. 193.

verbindet, eine Detonation entstand. Und wenn diese mit der Pikrinsäure bei einer niedrigern Temperatur erfolgte, so messe ich es dem Umstande bei, dass ich die Säure und das Oxyd zuvor zusammen pulverisirt hatte, ehe ich sie erhitzte, so wie dem Umstande, dass, da die Verbindung ziemlich schnell erfolgt war, die Temperatur hatte steigen müssen, während bei der Nitrophenissäure das Gemenge in der Trockenröhre nur mit Hülfe eines Platindrahtes bereitet worden war.

Die Bildung der Pikrinsäure vermittelst des Phenylhydrats lässt sich leicht erklären, und man sieht, dass 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt worden sind. Ein diesem ähnliches Resultat habe ich mit dem Nitronaphtalis erhalten:

$$(C_{12}H_{10}O + H_2O) + 3N_2O_5 = (C_{12}H_4N_6O_{13} + H_2O) + 3H_2O.$$

Pikrinsaures Kali. Dieses Salz krystallisirt in geraden Prismen mit rhombischer Basis, deren Winkel 110,40 und 69,10° betragen. Die vier Verticalkanten sind gewöhnlich abgestumpft, und die Grundfläche wird durch zwei kleine Flächen ersetzt, welche sich unter einem Winkel von 139° schneiden.

0,500 verloren nichts bei einer hohen Temperatur. Die Farbe des Salzes wurde orangeroth. Aber beim Erkalten nahm es seine gelbe Farbe wieder an.

Mit Schwefelsäure erhielt ich 0,161 schwefelsaures Salz, die 0,087053 Basis enthielten. Diess macht in 100 Theilen:

			Ber.	Gef.
nPi	=	2773	82,49	82,59
KO	=	590	17,51	17,41
		3363	100,00	100,00.

Die pikrinsauren Salze, wie die nitrophenessauren, detoniren erst gegen den Schmelzpunct des Bleies und weit stärker als die letzteren.

Man muss gleichfalls bei Bestimmung ihres Atomgewichtes dieselben Vorsichtsmaassregeln treffen, wie bei den nitrophenessauren Salzen, denn die Pikrinsäure giebt auch mit der Schwefelsäure eine Verbindung und eine Gasentwickelung.

Pikrinsaurer Baryt. Er krystallisirt in schiefen Prismen mit rechtwinkliger Basis.

0,500 verloren im trocknen luftleeren Raume 0,050 und bei

150° 0,078. Sie gaben 0,165 schwefelsaures Salz, die 0,1082 Basis enthalten. Diess macht in 100 Theilen:

			Ber.	Gef.
nPi	=	2773	62,96	62,74
BaO	=	956	21,70	21,66
$2H_2O$	=	225	5,12	5,60
$4H_2O$	=	450	10,22	10,00
		4404	100,00	100,00.

Das wasserfreie Salz = nPi + BaO,
das im luftleeren Raume getrocknete Salz = nPi + BaO + 2aq,
das krystallisirte Salz = nPi + BaO + 6aq.

Pikrinsaures Silberoxyd. 0,500 verloren im luftleeren Raume bei 100° 0,015.

0,500 bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,211 Chlorsilber, die 0,170705 Oxyd entsprechen. Diess macht 34,14 p. C., oder 33,39 auf 100 Th. des wasserhaltigen Salzes.

			Ber.	Gef.
nPi	=	2773	63,95	64,41
AgO	=	1451	33,46	33,39
H_2O	=	112	2,58	2,20
		4336	100,00	100,00.

Anderthalb-basisches pikrinsaures Bleioxyd. Wenn man siedendes pikrinsaures Ammoniak in eine verdünnte und siedende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giesst, so erhält man ein Gemenge von zwei Salzen. Das eine Salz ist dunkelgelb und in kleinen Krystallen, das andere ist hellgelb, glänzend, krystallisirt in langen Blättchen und setzt sich später ab. Man kann auch das letztere durch Schütteln mit Wasser und Decantiren abscheiden. Seine Krystallform ist ein schiefes Prisma mit rechtwinkliger Basis. Es detonirt durch einen Stoss.

0,500 verloren bei 100° im luftleeren Raume 0,018 und gaben mit Schwefelsäure 0,286 schwefelsaures Salz, die 0,2104 Oxyd enthalten. Diess macht in 100 Theilen:

			Ber.	Gef.
2nPi	=	5546	55,10	54,2
3PbO	=	4182	41,56	42,8
$3H_2O$	=	337	3,34	3,6
		10065	100,00	100,0.

Doppelt-basisches pikrinsaures Bleioxyd. Es ist ein dun-

kelgelben Salz, welches mit dem vorigen gemengt ist. Unter dem Mikroskope zeigt es kleine Tafeln, welche Rhomben oder schiefwinklige Parallelogramme sind. Es detonirt bei einem Stosse viel stärker als das vorige.

Ich erhielt dieses Salz nicht völlig rein. Unter dem Mikroskope unterschied man darin einige Krystalle von anderthalbbasischem pikrinsaurem Salze. Daher der Unterschied, welchen man zwischen den Resultaten der Berechnung und des Versuches findet.

0,500 verloren 0,008 bei 100° im luftleeren Raume und gaben 0,430 schwefelsaures Salz, die 0,22535 Oxyd enthalten.

		Ber.	Gef.
nPi =	3773	49,0	53,33
2PbO =	2788	49,1	45,07
H_2O =	112	1,9	1,60
	5673	100,0	100,00.

Fünffach-basisches pikrinsaures Bleioxyd. Dieses Salz wird erhalten, wenn man pikrinsaures Ammoniak mit Ueberschuss von Basis in eine siedende und verdünnte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giesst. Es ist pulverig, dunkelgelb und dem vorigen ähnlich. Unter dem Mikroskope zeigte es mir rechtwinklige Tafeln, die aber mit einigen Krystallen von doppelt-basischem pikrinsaurem Salze gemengt waren. Daraus erklärt sich der Unterschied, welchen man zwischen der Berechnung und dem Versuche findet.

0,800 gaben 0,306 schwefelsaures Salz, die 0,209 Oxyd enthalten.

		Ber.	Gef.
nPi =	2773	28,5	30,34
5PbO =	6970	71,5	69.66
	9743	100,0	100,00.

Wenn man pikrinsaures Ammoniak in basisches essigsaures Bleioxyd giesst, so bildet sich ein gelber flockiger Niederschlag, welcher beim Stossen mit Heftigkeit detonirt.

Das Phenyl giebt folgende Reihe:

Phenyl	$C_{12}H_{10}O$,	
Phenylhydrat	$C_{12}H_{10}O$	$+H_2O$,
phenylsaures Kali	$C_{12}H_{10}O$	$+KO$,
Sulfophenissäure	$C_{12}H_{10}O$	$+H_2O+2SO_3$,

Chlorophenessäure	$C_{12}H_6Cl_4O$	$+ H_2O$,
Chlorophenissäure	$C_{12}H_4Cl_6O$	$+ H_2O$,
Bromophenessäure	$C_{12}H_4Br_6O$	$+ H_2O$,
Nitrophenessäure	$C_{12}H_6(2N_2O_4)O$	$+ H_2O$,
Nitrophenissäure	$C_{12}H_4(3N_2O_4)O$	$+ H_2O$.

In einer nächsten Abhandlung glaube ich einen bestimmten Charakter angeben zu können, um zu erkennen, in welchem Zustande das Chlor, Brom und der Stickstoff sich in diesen Verbindungen befinden.

LIII.

Untersuchungen über den Indigo.

Von

A. LAURENT.

(Im Auszuge aus den *Ann. d. chim. Nov. et Dec.* 1841.)

Mit Anmerkungen begleitet von

O. L. ERDMANN.

Vorwort.

Die Redaction der *Ann. de chim.* hat der in Folgendem mitgetheilten Abhandlung des Hrn. Laurent einen Auszug aus meinen Untersuchungen über den Indigo (d. Journ. XIX. 321. XXII. 257. XXIV. 1) vorausgeschickt und denselben mit einer Einleitung versehen, deren Anfang in wortgetreuer Uebersetzung folgendermaassen lautet:

„Hr. Erdmann hatte eine Abhandlung über den Indigo in Bezug auf sein Verhalten gegen Chlor und Brom bekannt gemacht, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat und Resultate lieferte, die im Widerspruche standen mit den von vielen französischen Chemikern angenommenen Ansichten. Unterdessen hat Hr. Laurent einen neuen, durch die Oxydation des Indigo's entstehenden Körper entdeckt; diese Entdeckung hat den Schlüssel zu Erdmann's Beobachtungen gegeben und sie mit den in Frankreich angenommenen Theorien verknüpft. Wir bedauern, dass der gelehrte deutsche Chemiker geglaubt hat, von der Arbeit des Hrn. Laurent Ge-

legenheit nehmen zu müssen, sich über eine Art von Plagiat zu beklagen. Diess ist ein grosser Irrthum. Hr. Laurent hatte volle Freiheit, sich mit dem von ihm behandelten Gegenstande zu beschäftigen; es war dem Interesse der Wissenschaft gemäss, dass er es that, und wir können unsere Meinung hierüber nicht laut genug aussprechen. Die Würde der Wissenschaften und die Unabhängigkeit der Gelehrten werden hier (*ici*) Vertheidiger finden, wenn solche Angriffe sich erneuern sollten."

Ich muss es dem unparteiischen Urtheile der Leser zu entscheiden überlassen, in wiefern eine solche Erklärung durch meine Aeusserungen über Hrn. Laurent's Arbeit (d. Journ. XXIV. 1 u. 2) gerechtfertigt erscheinen kann. In der That, indem ich das von Hrn. Laurent in Anwendung gebrachte „*prendre date*" in Betreff eines Gegenstandes, mit welchem ich mich seit Jahren beschäftigte und über welchen ich bereits fortgesetzte Mittheilungen öffentlich angekündigt hatte, als den Grund aufstellte, welcher die beschleunigte Publication einer noch unvollendeten Arbeit entschuldigen musste, war ich weit entfernt, zu fürchten, dass durch diese „*attaque*" die Würde der Wissenschaft und die Unabhängigkeit der Gelehrten gefährdet werden könne. Eines Plagiats habe ich Hrn. Laurent nie und nirgend beschuldigt, und wenn meine Aeusserungen in einer übrigens vortrefflichen französischen Uebersetzung mit härteren Ausdrücken wiedergegeben sind als die meinigen waren, so ist diess nicht meine Schuld, und ich hätte von der Redaction eines so einflussreichen Organs der Wissenschaft als die *Ann. de chim.* sind, wohl die Gerechtigkeit erwarten dürfen, nach dem Wortlaute der Originalabhandlung beurtheilt zu werden.

Was übrigens die Schlussworte obiger Erklärung anbetrifft, so kann es nur höchst erfreulich sein, wenn das unverletzliche Gut der Unabhängigkeit der Wissenschaft und ihrer Bekenner immer *da* Vertheidiger finden wird, wo es derselben bedarf.

Hr. Laurent hat meine Arbeit über den Indigo zum grossen Theile wiederholt. Eine Kritik dieser Art, von einem so ausgezeichneten Chemiker ausgehend, muss der Wissenschaft in demselben Maasse nützlich sein, als sie für mich ehrenvoll ist, wenn sie auch bis nach Vollendung der ganzen von mir angekündigten Arbeit hätte verschoben werden können. Indes-

nun kann ich über die Art, wie die Kritik von Hrn. Laurent in mehreren Puncten geübt worden ist, einige Bemerkungen nicht unterdrücken.

Meine Analysen wurden mit dem Hess'schen Apparate ausgeführt. Im Verlaufe der Arbeit, und zwar als die in meiner zweiten Abhandlung beschriebenen Versuche fast sämmtlich beendigt waren, wurde ich auf eine Fehlerquelle bei diesem Apparate aufmerksam. Er liefert zu hohe Kohlenstoffgehalte, sobald nicht das im Apparate vorhandene Sauerstoffgas durch einen Strom atmosphärischer Luft ausgetrieben wird, was ich früher versäumt hatte. Fast zu derselben Zeit ergab sich, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffes bis dahin zu hoch angenommen worden sei. Beide Ursachen vereinigt hatten zur Folge, dass meine Formeln sämmtlich einen ganz nahe um 1 At. zu niedrigen Sauerstoffgehalt angaben. Hr. Laurent hat das Verdienst, diesen constanten Fehler meiner Analysen (ohne freilich die Veranlassung zu demselben zu kennen) in seiner ersten Notiz (d. J. XXIV. 2) berichtigt zu haben. Ich selbst war, nachdem ich das Isatin entdeckt und nach einer verbesserten Methode analysirt hatte, auf denselben aufmerksam geworden und beeilte mich, nach dem bald darauf erfolgten Erscheinen der Notiz Hrn. Laurent's, die Analysen der hauptsächlichsten in meiner ersten Abhandlung beschriebenen Verbindungen zu wiederholen, wobei ich zugleich die Ueberzeugung erhielt, dass diese Zusammensetzung des Chlorisatins und Bichlorisatins und der davon abgeleiteten Verbindungen, wie es Hr. Laurent angegeben hatte, dem Substitutionsgesetz entspricht. Meine neuen, mit denen des Hrn. Laurent übereinstimmenden Resultate sind in d. J. XXIV. 1 mitgetheilt; ich habe dort die Ursachen angegeben, welche mich zu meinen früheren Formeln geführt hatten, und darauf hingewiesen, welche meiner zur Zeit noch nicht wiederholten Analysen den neuen Grundformeln gemäss umgerechnet werden müssen. Hr. Laurent hat aber auf diese Berichtigungen keine Rücksicht genommen, und er stellt im Folgenden seine Analysen stets mit meinen früheren, in meiner dritten Abhandlung bereits berichtigten zusammen, während diese dritte Abhandlung ihm bei Abfassung seiner Arbeit, wie sich zeigen wird, vorlag. Dieses

Verfahren ist ungewöhnlich. Noch ungewöhnlicher aber wird man es finden, dass Hr. Laurent mich bisweilen Dinge sagen lässt, von denen ziemlich das Gegentheil in meinen Abhandlungen steht, und dass er endlich in den Puncten, wo es sich um Priorität handelt, eine Chronologie erfunden hat, die an dem Fehler der Unmöglichkeit leidet. Ich kann es nur beklagen, dass ein Chemiker von dem Range des Hrn. Laurent geglaubt hat, auf solche Weise seiner Arbeit gewissermaassen eine dunkle Folie unterlegen zu müssen. Ihr Reichthum an neuen Thatsachen hätte dieses Mittels nicht bedurft. Ich habe in einigen Anmerkungen das richtige Sachverhältniss bezeichnet. So weit es die kurze Zeit seit dem Erscheinen der Arbeit Hrn. Laurent's gestattete, habe ich auch über die Puncte, in welchen meine Resultate von denen Hrn. Laurent's noch abwichen, neue Versuche angestellt und die Ergebnisse gleichfalls in den Anmerkungen beigefügt.

Erdmann.

Indigblau.

Alle meine Bemühungen waren darauf gerichtet, mir den Indigo im völlig reinen Zustande zu verschaffen. Ich behandelte zu dem Ende besten Indigo nach dem Verfahren von Berzelius durch Reduction etc. und destillirte den gereinigten Indigo im luftleeren Raume in einer Retorte von der Grösse eines Eies. Die Grösse ist nicht ohne Einfluss auf das Gelingen der Operation. Ich erhielt prachtvolle Krystalle im Gewölbe der Retorte, die ich dann in der Mitte durchschnitt und die oberen Krystalle abnahm. Die unteren waren mit etwas Kohle gemengt.

Der so dargestellte Indigo ist nicht absolut rein, er ist mit Spuren von öligen und harzigen Substanzen gemengt, die man leicht mittelst Aether entfernt.

Die untersuchten Krystalle wurden zuvörderst sorgfältig mit der Loupe untersucht und mit einer Pincette ausgesucht,

die mikroskopischen wurden zurückgelassen. Ihre Form ist ein sechsseitiges Prisma, dessen Grundflächen ersetzt sind durch 2 Flächen, welche sich unter stumpfem Winkel zu schneiden scheinen. Die Grundform ist ein rhombisches Prisma, dessen Winkel 32 und 148° sind; an einigen Krystallen fand ich Flächen, welche auf einen Rhombus von 90° ungefähr führten.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes gab *):

		Ber.	Gef. I.	Gef. II.
C_{16}	=	73,2	73,30	73,16
H_{10}	=	3,8	3,88	3,91
N_2	=	10,8		
O_2	=	12,2.		

Der Stickstoff wurde nicht bestimmt.

Isatin.

Diesen Körper kann man theils mittelst Salpetersäure, theils mittelst Chromsäure erhalten. Ich habe die letztere, nach der Methode von Fritzsche bereitet, angewandt. Man löst sie in etwas Wasser auf, giesst sie allmählig auf gepulverten Indigo, erwärmt und hört mit dem Zusatze von Chromsäure auf, sobald die blaue Farbe zerstört ist. Um das gebildete Isatin auszuziehen, wendet man die Methode an, welche ich beschreiben will, um die Verbindung mittelst Salpetersäure zu bereiten.

Man pulvert 1 Kilogr. guten käuflichen Indigo und bringt ihn in eine grosse Porcellanschale mit so viel Wasser, um eine sehr flüssige Brühe zu erhalten. Nachdem man die Schale über ein mässiges Feuer gebracht hat, giesst man allmählig gewöhnliche Salpetersäure hinzu, indem man die Masse von Zeit zu Zeit umrührt. Es erzeugt sich ein lebhaftes Aufbrausen, welches jedoch kaum von salpetrigen Dämpfen begleitet ist. Man fährt fort, Säure zuzusetzen und das Ganze sieden zu lassen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Man braucht etwa 6—700 Gr. Salpetersäure, um den Indigo vollkommen zu zerstören. Die Flüssigkeit ist gelb gefärbt und das Isatin mit einer gros-

*) Uebereinstimmend mit Dumas's und meinen späteren Versuchen. E.

sen Menge einer braunen, in den Alkalien löslichen Substanz gemengt. Man giesst mehrere Liter Wasser in die Schale und bringt das Ganze zum Sieden. Das Isatin ist in heissem Wasser ziemlich löslich, aber sehr wenig in kaltem; man muss deshalb die siedende Flüssigkeit durch Papier filtriren, welches die Flüssigkeit leicht ablaufen lässt. Nach Verlauf von 12 Stunden setzt sich das Isatin in Gestalt kleiner röthlicher warziger Krystalle ab. Man giesst die Mutterlauge auf den Rückstand, lässt von Neuem sieden, filtrirt und wiederholt diese Operation 2—3mal. Die concentrirte Mutterlauge giebt noch etwas Isatin. Um letzteres zu reinigen, bringt man es auf einen Trichter, in dessen Spitze man einige Stückchen Glas gelegt hat, und befeuchtet es mit Wasser, in welches man etwas Ammoniak gegossen hat. Diese Lösung geht rasch hindurch und entfernt eine braune harzige Substanz. Man darf nicht concentrirtes Ammoniak anwenden und dann mit Wasser waschen, denn dieses Alkali zersetzt das Isatin. Man wäscht dann nochmals mit kaltem Wasser.

Man löst endlich das Isatin in siedendem Alkohol auf und lässt es auf diese Weise wiederholt krystallisiren; ich erhielt 180 Gr. mit 1 Kilogr. Indigo *).

Isatinsäure **).

Der Verf. bereitete den isatinsauren Baryt durch Kochen des Isatins mit Baryt.

0,595 Gr. des bei 140 oder 150° getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure 0,300 schwefelsauren Baryt = 0,1968 Baryt. Das Atomgew. der Säure war also 0,3982 = 1 At. Isatin + 1 At. Wasser (ber. 1951,5).

---

*) Es folgt jetzt im Originale die Beschreibung der Eigenschaften des Isatins, welche ganz mit der von mir in d. J. XXIV. 11 gegebenen übereinstimmt, so wie die Analyse, ebenfalls mit der a. a. O. angegebenen übereinstimmend. Der Verf. erhielt 65,0—65,2 Kohlenstoff (ber. 65,5), 3,5 — 3,6 Wasserstoff (ber. 3,4) und 9,5 Stickstoff (ber. 9,6), entsprechend $C_{16}H_{10}N_2O_4$. E.

**) Die Angaben über die Bildungsweise dieser Verbindung sind ganz entsprechend den von mir a. a. O. angegebenen, weshalb sie hier übergangen werden. E.

Das krystallisirte isatinsaure Silberoxyd gab die Formel:

$$C_{16}H_{12}N_2O_5 + AgO + H_2O,$$

das wasserfreie $C_{16}H_{12}N_2O_5 + AgO$.

Salpetersaures Uran giebt mit der Lösung des isatinsauren Kali's einen lebhaft orangegelben Niederschlag, welcher in einigen Minuten scharlachroth wird. Das salpetersaure Salz war etwas sauer, der gelbe Niederschlag könnte vielleicht isatinsaures Salz sein, welches durch die Bildung von etwas Isatin unter dem Einflusse der freien Salpetersäure roth wurde.

Mit essigsaurem Bleioxyd gelber flockiger Niederschlag, der allmählig roth wird *).

Eisenchlorür, brauner Niederschlag,

salpetersaures Quecksilberoxydul, gelber Niederschlag u. s. w. **).

Isatyd (Isathyde L.).

Ich gebe diesen Namen einer Verbindung, die ich entdeckt habe, indem ich Isatin in der Wärme in Alkohol auflöste und ein wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzusetzte. Ich überliess das Ganze sich selbst in einer verkorkten Flasche. Nach Verlauf einiger Minuten sieht man weisse mikroskopische Flittern erscheinen, deren Menge während einiger Tage zunimmt. Nach Verlauf von 8 Tagen wurde der grauweisse Absatz auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen. Unter dem Mikroskope untersucht, zeigte er zwei Arten von Krystallen, die einen waren blätterig prismatisch, die anderen octaëdrisch; diese waren Schwefel, welcher mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff getrennt wurde. Das Isatyd ist weiss, blass graulich, ohne Geruch und Geschmack, es scheint nicht löslich in Wasser. Alkohol und Aether lösen beim Erhitzen nur sehr wenig

---

*) Mein isatinsaures Kali giebt einen weissen, sich nicht verändernden Niederschlag. E.

**) Es folgen jetzt im Originale die Ueberschriften Chlorisatinase, Chlorisatinese und Bromisatinese. Diess sind die neuen Namen, welche Hr. Laurent, seinem bekannten Nomenclaturprincipe zufolge, dem Chlorisatin, Bichlorisatin und Bibromisatin giebt. Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Körper verweist Hr. Laurent auf meine Abhandlung. Die von Hrn. Laurent gefundene und von mir bestätigte Zusammensetzung dieser Körper ist bereits Bd. XXIV. 5 und folgende angegeben. E.

davon auf. Beim Erkalten lassen sie es in Gestalt mikroskopischer Blättchen wieder fallen, welche schiefe Prismen mit rechtwinkliger Basis sind. Einige Grade über den Punct erhitzt, bei welchem es sich erweicht, wird es braun-violett, bei weiterem Erhitzen, bis es zur Hälfte geschmolzen ist, zersetzt es sich und man erhält einen in Alkohol löslichen Körper, welcher beim Verdunsten braunrothe Krystalle giebt. Diese Krystalle sind löslich in Kali, woraus sie durch Säuren flockig gefällt werden.

Mit Kali behandelt, erleidet es verschiedene Umwandlungen, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Siedende Salpetersäure zersetzt es, es bildet sich zuerst ein violettes Pulver, bei längerem Sieden löst sich dieses Pulver auf, und wenn man die Säure mit Wasser verdünnt, so fällt eine gelbe flockige Substanz nieder. Die Analyse gab:

			Gef.	
		Ber.	1.	2.
C_{16}	=	64,80	65,45	65,11
H_{12}	=	4,05	4,08	4,13
N_2	=	9,55	9,50	9,50
O_4	=	21,60	20,97	21,26.

Die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_4$ stellt Isatin + 2 At. Wasserstoff dar. Einige Zeit, nachdem ich einen Auszug meiner Abhandlung an die Pariser Academie geschickt hatte, hat auch Erdmann diese Verbindung dargestellt und analysirt; er fand darin 68,35 Kohlenstoff und 4,34 Wasserstoff, woraus er die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$ ableitet. Ich muss aber bemerken, dass das Isatyd nach Erdmann beim Trocknen im Wasserbade eine violette Färbung annimmt und dass er ein bei 110° getrocknetes Product analysirt hat. Andrerseits glaube ich, dass das zur Bereitung angewandte Verhältniss des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks Einfluss auf seine Reinheit hat.

Nach meiner Formel würde die Bildung des Isatyds nach folgender Weise vor sich gehen:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + H_2S = C_{16}H_{10}N_2O_4 + H_2 + S,$$

nach Erdmann's Formel:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2\,H_2S = C_{16}H_{10}N_2O_3, H_2 + S + H_2O \text{ *)}.$$

---

*) Ich habe das Isatyd bereits in meiner dritten Abhandlung ausführlich beschrieben. Hr. Laurent irrt sehr, wenn er glaubt, dass

Sulfesathyd.

Wenn Chlor, Brom, Schwefel u. s. w. den Wasserstoff in einer Verbindung ersetzen, so endige ich die Namen in *a*,

---

ich es erst nach dem Erscheinen seiner ersten Notiz (d. Journ. XXIV. 2) dargestellt und analysirt habe. Seine Notiz hätte mir auch keine Veranlassung dazu geben können, da des Isatyds darin durchaus keine Erwähnung geschieht. Ich habe vielmehr, als ich jene Notiz erhielt, meine Versuche sofort abgebrochen, um sie, so unvollständig als sie waren, zu veröffentlichen. Die einzigen, in meiner dritten Abhandlung beschriebenen Versuche, welche ich nach dem Erscheinen der Notiz Hrn. Laurent's angestellt habe, sind die wiederholten Analysen des Chlorisatins, Bichlorisatins und Bibromisatins.

Was die von Hrn. Laurent gefundene Zusammensetzung des Isatyds betrifft, so ist es mir bis jetzt nicht gelungen, ein Präparat von gleicher Beschaffenheit zu erhalten. Ich habe auf's Neue mehrmals Isatyd dargestellt, und zwar nach der oben von Hrn. Laurent angegebenen Methode. Dabei habe ich mich aber allerdings, um eine Einmengung von freiem Schwefel zu vermeiden, nicht mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak begnügt, sondern so viel davon zugesetzt, dass die Flüssigkeit den Geruch von Schwefelwasserstoff-Ammoniak zeigte. Ich erhielt das Präparat auf diese Weise stets frei von eingemengtem Schwefel. Es war sehr deutlich krystallisirt in Prismen, unter welchen das Mikroskop nichts Ungleichartiges wahrnehmen liess. Dennoch scheinen die Präparate nicht rein gewesen zu sein, denn ich erhielt, wie das Folgende zeigen wird, keine ganz constanten Resultate. Die Präparate wurden zuerst bei 100° getrocknet. Bei Steigerung der Temperatur bis zu 110° fand nicht der geringste Gewichtsverlust weiter statt, obwohl die Farbe des Isatyds in allen Fällen, wie bei meinem ältern Präparate, blassröthlich wurde (nicht violett, wie Hr. Laurent sagt).

0,650 Gr., nach Laurent bereitet, gaben:

1,623 Gr. Kohlensäure	=	68,09	C,
0,860 — Wasser	=	4,44	H.

0,446 Gr. desselben gaben:

1,115 Gr. Kohlensäure	=	68,18	C,
0,177 — Wasser	=	4,40.	

Diese Resultate stimmen sehr nahe mit meinen früheren überein.

Eine neue Bereitung nach Laurent's Methode gab ein Präparat von etwas anderer Zusammensetzung.

0,524 gaben:

1,299 Kohlensäure	=	67,60	C,
0,2075 Wasser	=	4,39	H.

0,411 desselben Präparates gaben:

1,022 Kohlensäure	=	67,75	C.

e, *i* u. s. w. *). Wenn Schwefel, Amid, Imid den Sauerstoff ersetzen, so bediene ich mich gleichfalls der Vocale, aber in einer andern Stellung, um die Zahl der substituirten Sauerstoffatome anzuzeigen. So sage ich Sulf*a*satin, Sulf*e*satin, Am*a*satin, Am*e*satin, Im*e*satin, Im*i*satin u. s. w. Ich habe das Sulfesatyd dargestellt, indem ich einen Strom von Schwefelwasserstoff durch eine siedende, sehr concentrirte Lösung von Isatin in Alkohol streichen liess. Die Flüssigkeit verliert unter dem Einflusse des Gases ihre dunkle Farbe und wird blassgelb. Es bildet sich zugleich ein krystallinischer Niederschlag, dessen Menge beim Erkalten zunimmt. Dieser Niederschlag zeigt bei der Untersuchung unter dem Mikroskope zwei Arten von Krystallen, Octaëder von Schwefel und Blättchen, die ich nicht untersucht habe und welche Isatyd zu sein scheinen. Giesst man die weingeistige Lösung allmählig in eine grosse Menge Wasser, so bildet sich ein flockiger, gelblich-grauer Niederschlag. Giesst man Wasser in die weingeistige Lösung,

---

Das Wasser wurde nicht bestimmt.

Eine dritte Bereitung gab noch einen geringern Kohlenstoffgehalt.

0,358 Gr. gaben	0,879 C̈	=	66,96 C,
	0,141 Wasser	=	4,37 H.
0,201 Gr. desselben gaben:			
	0,494 Kohlensäure	=	67,02 C.

Alle diese Zahlen nähern sich, wie man sieht, weit mehr der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$ als der von Hrn. Laurent aufgestellten $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Hr. Laurent scheint nach der Bemerkung, dass das Verhältniss des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks Einfluss auf die Reinheit des Präparates habe, ebenfalls die Beobachtung gemacht zu haben, dass die Zusammensetzung desselben wechselnd sein könne. Möglich wäre, dass die Verbindungen, welche durch die beiden Formeln ausgedrückt werden, beide existiren, dass zunächst das Isatyd von Hrn. Laurent, und bei Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff-Ammoniak das zweite mit 1 At. Sauerstoff weniger sich bildete, wonach die zuletzt von mir untersuchten Producte Gemenge von meinem Isatyd mit kleinen Mengen des von Hrn. Laurent beschriebenen wären. Es ist mir leider in diesem Augenblicke wegen Mangel an Material nicht möglich gewesen, die Frage zur Entscheidung zu bringen. E.

*) Man kennt die Namen mit den Endsylben *nase*, *nese*, *nise*, *nose*, *nuse*, *lase*, *lese*, *lise* u. s. w., mit welchen Hr. Laurent die Wissenschaft beschenkt hat. E.

so ist der Absatz, welcher sich bildet, graubraun, weich und harzig. Das getrocknete Sulfesatyd ist gelblich-grau, pulverig, geruchlos, geschmacklos, unlöslich in siedendem Wasser, in welchem es sich erweicht. Alkohol und Aether lösen es leicht auf in der Wärme, es krystallisirt nicht beim Erkalten oder der freiwilligen Verdunstung.

Erhitzt man es in einer Röhre, so bläbt es sich beträchtlich auf, sobald es zum Schmelzen kommt. Es entwickeln sich Schwefelwasserstoff, ein braunes Oel und eine in Nadeln krystallisirte Substanz, und es bleibt eine voluminöse Kohle zurück.

Von Brom wird es lebhaft angegriffen, ich werde die Producte dieser Einwirkung später untersuchen.

Aetzkali zersetzt es und bildet verschiedene Producte, die ich gleichfalls untersuchen werde.

Ammoniak zersetzt es gleichfalls und giebt eins der Producte, welche man mit Kali erhält, das *Sulfasatyd*.

Schwefelsäure löst es in gelinder Wärme auf; Wasser, in die Lösung gegossen, bewirkt keine Fällung, wenn man einige Secunden erhitzt hatte. Kali fällt gleichfalls die Lösung nicht, aber die rothe Flüssigkeit wird grün. Siedende concentrirte Salpetersäure zersetzt es, es bläht sich auf unter Entwickelung von salpetriger Säure und verschwindet. Wasser giebt mit der Lösung einen gelben flockigen Niederschlag. Wendet man siedende Salpetersäure an, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so bläht es sich gleichfalls auf unter Entwickelung von salpetriger Säure; behandelt man nach einigen Minuten des Siedens die rothbraune aufgeblähte Masse mit Alkohol, so löst sich eine röthliche, in Wasser unlösliche Substanz auf, die in Kali löslich ist und von Säuren daraus gefällt wird. Der Alkohol hinterlässt eine in Kali lösliche Substanz; wird das Kali durch eine Säure gesättigt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher mit Ammoniak eine weisse, in mikroskopischen Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Substanz bildet, die wahrscheinlich ein Amid ist. Die salpetersaure Lösung des Sulfesatyds enthält Schwefelsäure, aber keine Kleesäure.

Eine erste Analyse des Sulfesatyds gab auf 0,400 Substanz 0.807 Kohlensäure und 0,140 Wasser. Eine andere Portion, mit Salpetersäure behandelt und mit Chlorbaryum gefällt,

gab 21,8 Schwefel, eine andere 21,9 p.C. Diese Zahlen führen auf die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2S^5/_2$.

Das analysirte Sulfesatyd war mittelst einer kalten Lösung von Isatin in Alkohol bereitet. Da sich Schwefel abscheidet, so musste ein Theil desselben in Alkohol gelöst bleiben und mit dem Sulfesatyd gefällt werden. Ich nahm dann eine andere Bereitung vor, indem ich, wie weiter oben angegeben, eine siedende und gesättigte Lösung von Isatin anwandte, die sogar einen Ueberschuss von Isatin enthielt. Nach längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases wartete ich 8 Tage, ehe ich das Sulfesatyd fällte, so dass fast aller Schwefel sich absetzen konnte. Ich goss alsdann einige Tropfen Wasser in die Lösung, es bildete sich ein leichter Absatz, den ich entfernte. Die Fällung wurde fortgesetzt und der zweite sich bildende Absatz wurde zu den Analysen verwandt.

1) 0,400 gaben 0,850 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

2) 0,400 — 0,848 — — 0,137 —

3) 0,500, mit siedender Salpetersäure zerstört und durch Chlorbaryum gefällt, gaben 0,7285 schwefelsauren Baryt = 0,1005 Schwefel.

Diese Zahlen führen auf die Formel:

		Ber.	Gef. 1)	Gef. 2)
C_{16}	=	58,4	57,95	57,32
H_{12}	=	3,7	3,82	3,80
N_2	=	9,8	—	—
O_2	=	8,6	—	—
S_2	=	19,5	20,10	—

Der Kohlenstoff ist ein wenig zu gering und der Schwefel in demselben Verhältnisse zu hoch, da das Präparat wahrscheinlich etwas freien Schwefel zurückhielt.

Das Schwefelwasserstoffgas wirkt also anders als das Schwefelwasserstoff-Ammoniak, aber auf ähnliche Weise; 1 At. Schwefelwasserstoff giebt zuerst einen Absatz von 1 At. Schwefel, während sein Wasserstoff sich mit dem Isatin vereinigt. Zwei andere Atome Schwefelwasserstoff tauschen ihren Schwefel gegen 2 At. Sauerstoff aus.

$$C_{16}H_{10}N_2O_2, O_2 + 3H_2S = C_{16}H_{10}N_2O_2, S_2, H_2 + 2H_2O + S.$$

Es ist Isatyd, in welchem 2 At. Sauerstoff durch 2 At. Schwefel ersetzt sind.

Erdmann hat, nachdem er von dem Resumé meiner Untersuchungen Kenntniss erhalten, diese Verbindung dargestellt und analysirt. Seine Resultate sind sehr verschieden von den meinigen und nähern sich denen meiner ersten Analyse, welche ich verworfen habe. Er fand 53,5 Kohlenstoff, 3,4 Wasserstoff, 24,5 Schwefel und berechnete daraus die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2S_3$. Aber die gefundene Schwefelmenge ist zu klein, und da Erdmann keine Kenntniss von der Art hatte, wie ich die Substanz bereitete, so ist er wahrscheinlich auf die Weise verfahren, wie ich es das erste Mal gethan hatte. Nach seiner Formel hätte sich übrigens kein Schwefel bilden können, und doch ist in der That die Menge des abgesetzten Schwefels nicht zufällig, sie entspricht der Menge des gebildeten Sulfesatyds. Ich hatte 20 Gr. Isatin angewandt und hätte 2,17 Schwefel erhalten müssen. Der Absatz wog etwa 3 Gr., aber der Gewichtsüberschuss rührt von der Bildung der oben angeführten weissen krystallinischen Substanz her. Diese 3 Gr. wurden mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Kali verbrannt. Die gebildete Schwefelsäure gab mit Chlorbaryum eine Menge Schwefel, welche 1,9 Schwefel entsprach *).

Chlorisatydase (Chlorisatyd).

Ich wollte diese Verbindung nach der von Erdmann ange-

---

*) Ich habe das Sulfisatin (Laurent's *Sulfesathyde*) nicht erst, wie Hr. Laurent meint, nach dem Erscheinen seiner Notiz dargestellt, in welcher wirklich desselben mit keinem Worte gedacht ist (s. die wörtliche Mittheilung derselben XXIV. 2). Hr. Laurent brauchte nicht zu *vermuthen*, wie ich dasselbe dargestellt, da ich in meiner Abhandlung die Art der Darstellung angegeben habe. Aus meiner Abhandlung (S. 17) geht hervor, wie wenig Werth ich auf die Resultate der Analyse des offenbar unreinen Productes legte; dass ich den Absatz von Schwefel bei der Bildung desselben nicht für zufällig hielt, geht aus den Worten meiner Abhandlung hervor: „Jedenfalls verdient diese Verbindung eine genauere Untersuchung, wobei auch erklärt werden müsste, woher die Abscheidung von freiem Schwefel bei der Bildung des Sulfisatins rührt, die zu bedeutend ist, als dass sie als eine zufällige Erscheinung betrachtet werden könnte."

gebenen (aber später widerrufenen, E.) Methode darstellen, indem ich einen Strom von Schwefelwasserstoff durch Chlorisatin leitete, aber das erhaltene Product gleicht keineswegs dem von ihm beschriebenen. Ich fand, dass es eine grosse Menge Schwefel enthielt; ich stellte nur eine Analyse davon an, aus welcher ich keine Formel berechnen konnte. Erdmann hat seitdem diesen Gegenstand wieder aufgenommen und gefunden, dass die Verbindung in der That Schwefel enthält. Er leitet folgende Formel aus seiner Analyse ab: $C_{16}H_{10}N_2Cl_2S_5$. Diese Verbindung ist wenig wahrscheinlich. Die Analogie würde darauf führen, diesen Körper als Isatyd zu betrachten, in welchem 4 At. Sauerstoff durch 4 At. Schwefel ersetzt wären. Nach dieser Hypothese würde man erhalten $C_{16}H_{10}N_2Cl_2S_4$.

Erdmann giebt an, dass der Niederschlag des Sulfochlorisatins nur zufällig ein wenig freien Schwefel enthalte, aber er giebt nicht an, ob er ihn abgeschieden hat. Die vorhergehende Formel stimmt eben so gut mit der Erfahrung, als mit der Formel von Erdmann überein, und die Differenz zwischen der Berechnung und dem Versuche ist leicht zu erklären, denn man kann annehmen, dass das Sulfochlorisatin etwas freien Schwefel enthalte *).

Ich bediente mich sodann zur Darstellung des Chlorisatyds (*Chlorisatydase*) des von Erdmann angegebenen Verfahrens mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die Analyse des weissen Niederschlages gab die Formel $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$ u. s. w. **).

---

*) Vorstehendes bezieht sich auf den Artikel „Sulfochlorisatin" in meiner dritten Abhandlung. Es ist möglich, dass Hrn. Laurent's Ansicht über die Zusammensetzung des Sulfochlorisatins die richtige ist; bewiesen hat er es nicht, und die von ihm berechnete Formel stimmt keineswegs besser mit dem Resultate des Versuches überein. Die Entscheidung muss also künftigen Versuchen überlassen bleiben. E.

**) Dieselbe Formel habe ich in meiner dritten Abhandlung bereits ebenfalls für das Chlorisatyd aufgestellt. Hr. Laurent hält es dennoch nicht für überflüssig, zu beweisen, dass meine früheren Angaben nicht richtig sind. Die hierauf bezüglichen Stellen habe ich in der Uebersetzung weggelassen. E.

Wirkung des Kali's auf das Isatyd und das Sulfesatyd.

Das Kali giebt mit diesen beiden Verbindungen, und vorzüglich mit der letztern, neue Verbindungen. Man ist nicht immer sicher, sie nach Willkühr wieder hervorzubringen; zum wenigsten habe ich die Umstände nicht hinlänglich verändern können, um die anzuwendenden Verhältnisse von Kali, Wärme und Zeit bestimmen zu können, welche man anwenden muss, um irgend eine Verbindung nach Willkühr zu erzeugen. Dieser Gegenstand ist mit Schwierigkeiten umgeben, weil mehrere dieser Verbindungen sehr wenig Beständigkeit haben und weil sie nicht immer völlig rein sind.

Sulfasatyd.

Ich bereitete diese Verbindung, indem ich eine Lösung von Aetzkali tropfenweise in eine weingeistige Auflösung von Sulfesatyd fallen liess. Die gelbliche Flüssigkeit geht sofort in Roth über und lässt nach Verlauf einiger Secunden einen weissen krystallinischen Niederschlag fallen. Ein ähnlicher Niederschlag bildet sich mit Ammoniak, den ich aber nicht untersucht habe. Nach Verlauf von 24 Stunden brachte ich den Niederschlag auf ein Filter, wusch ihn mit siedendem Alkohol und trocknete ihn. Dieser Niederschlag besitzt eine blasse Rosafarbe, welche von der Gegenwart einer kleinen Menge einer rosenrothen Substanz herrührt, die ich *Indin* nenne und deren Bildung schwer zu vermeiden ist. Bisweilen ist sie so reichlich vorhanden, dass man das Product verwerfen muss.

Das reine Sulfasatyd ist weiss, krystallinisch, geruchlos, geschmacklos, unlöslich in Wasser.

In der Wärme schmilzt es, wird roth und zersetzt sich unter Aufblähen, wobei es Schwefelwasserstoffgas, ein rosenrothes Oel und eine in Nadeln krystallisirbare Substanz liefert und eine voluminöse Kohle hinterlässt.

Siedender Alkohol löst Spuren davon auf, welche sich beim Erkalten in Gestalt von Schüppchen abscheiden, die unter dem Mikroskope Rechtecke darstellen. Aether löst nicht mehr als Alkohol auf.

Siedende Salpetersäure wandelt es in ein violettes Pulver um, wahrscheinlich *Nitrindin*. Die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure.

Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe auf.

Kali zersetzt es und giebt verschiedene Producte, auf welche ich zurückkommen werde.

1) 0,400 Gr., im luftleeren Raume bei 100° getrocknet, gaben 0,905 Kohlensäure und 0,144 Wasser.

2) 0,400 gaben 0,902 Kohlensäure und 0,147 Wasser.

3) 0,300 gaben 22 Cb.C. Stickgas bei 0° und 0,760 Mm.

4) 0,450, mit siedender Salpetersäure bis zur völligen Auflösung behandelt und mit Chlorbaryum gefällt, gaben 0,360 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen geben die Formel:

		Ber.	1.	2.
C_{16}	=	61,44	61,70	61,5
H_{12}	=	3,84	3,90	4,0
N_2	=	9,06	9,24	—
O_3	=	15,36	14,12	—
S	=	10,30	11,04	—

Sie stellt Sulfesatyd dar, in welchem 1 At. Schwefel durch 1 At. Sauerstoff ersetzt ist.

Indin.

Giesst man einige Tropfen Kali oder Ammoniak in eine weingeistige Auflösung von Sulfesatyd, so bildet sich immer eine kleine Menge rosenrothes Indin, welches das Sulfasatyd begleitet.

Um es rein zu erhalten, wendet man folgendes Verfahren an. Man bringt festes Sulfesatyd in einen Mörser, giesst darauf eine concentrirte Kalilösung, so dass ein Teig entsteht, welchen man einige Zeit reibt, fügt allmählig noch einige Tropfen Kali hinzu, und wenn die Färbung anfängt, rosenroth zu werden, nach Verlauf von 5 — 6 Minuten, giesst man allmählig unter beständigem Reiben Alkohol hinzu. Man fährt mit dem Reiben und dem Zusatze von Alkohol fort, bis die Flüssigkeit eine prachtvolle, dunkel rosenrothe Farbe angenommen hat. Dann verdünnt man mit Alkohol, filtrirt, wäscht mit Alkohol und zuletzt mit Wasser aus.

Das erhaltene Indin ist nicht immer rein. Bisweilen sieht man an seiner Oberfläche auf dem Filter eine kleine Menge eines leichten weissen glimmernden Pulvers, welches Sulfasatyd

zu sein scheint. Man kann es alsdann auf folgende Weise reinigen.

Auf das mit Wasser gewaschene Indin giesst man etwas Alkohol, um das Wasser zu vertreiben, man lässt das Filter abtropfen, bringt das Indin in eine Schale und giesst eine sehr concentrirte, etwas warme Kalilösung darauf. Das Indin löst sich sogleich zu einer schwarzen Flüssigkeit auf, die nach Verlauf einiger Secunden zu einem Brei schwarzer Nadeln gerinnt. (Wenn das Kali zu warm ist, so wird die schwarze Farbe zerstört und das Indin verschwindet vollständig.) Man giesst ein wenig absoluten Alkohol auf diesen Brei und decantirt die Auflösung mittelst einer Pipette. Die Krystalle bringt man auf ein kleines Filter, wäscht sie mit gewöhnlichem Alkohol, dann mit einigen Tropfen schwacher Chlorwasserstoffsäure und zuletzt mit Wasser. Die schwarzen Krystalle verwandeln sich allmählig beim Waschen in pulveriges Indin.

Wollte man eine kleine Menge krystallisirt erhalten, so müsste man einen Theil der schwarzen Krystalle in siedendem absolutem Alkohol lösen und die siedende Flüssigkeit durch Salzsäure zersetzen, das Indin fällt dann in kleinen mikroskopischen Nadeln nieder.

Das reine Indin ist sehr schön dunkel rosenroth und unlöslich in Wasser. Alkohol und Aether lösen beim Sieden nur eine sehr kleine Menge davon auf. In der Wärme bläht es sich bei beginnender Schmelzung auf, es entwickelt sich eine in Nadeln krystallisirende Substanz und es bleibt viel Kohle zurück. Siedende Salpetersäure zersetzt es, ohne seine Farbe sehr zu verändern, unter Entwickelung rother Dämpfe. Bei fortgesetztem Sieden zersetzt sich auch das gebildete Product wieder und verschwindet.

Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf, Wasser fällt es unverändert. Brom zersetzt es, wobei es seine Farbe ändert, welche violett wird. Diess ist wahrscheinlich Erdmann's *Bromindin* oder *Bibromindin*. Ammoniak verändert es nicht. Kali giebt damit verschiedene Reactionen, auf welche ich zurückkommen werde.

Ich habe viele Analysen mit dieser Substanz gemacht, ehe ich ihre Formel bestimmen konnte. Ich habe mich an die folgenden gehalten, welche die grösste Kohlenstoffmenge lieferten,

und ich wählte diese Analysen, weil das Indin, wenn es unrein ist, stets mit Producten gemengt erscheint, welche weniger Kohlenstoff enthalten.

1) 0,300 Gr. gaben 0,792 Kohlensäure und 0,122 Wasser.
2) 0,2985 — — 0,784 — — 0,126 —
3) 0,300 — — 0,793 — — 0,127 —
4) 0,200 — — 17,5 Cb. C. Stickstoff b. 0° u. 760 Mm. B.

Diese Zahlen führen auf die Formel:

			Gef.		
		Ber.	1.	2.	3.
C_{16} =	1200,0	72,64	72,00	71,55	71,20
H_{12} =	75,0	4,68	4,50	4,65	4,70
N_2 =	177,0	10,70	11,00	11,00	11,00
O_2 =	200,0	11,98	12,50	12,80	13,10
	1652,0	100,00	100,00	100,00	100,00.

Sie stellt Sulfesatyd minus 2 At. Schwefel dar. Diese Verbindung bildet sich bisweilen, wenn man das Sulfasatyd mit Kali behandelt. Ich habe es einmal erhalten bei Behandlung von Isatyd mit Kali, es bildet sich zugleich isatinsaures Kali, aus welchem man Isatin durch Zusatz von Salzsäure erhalten kann. Endlich kann man sie noch erhalten, wenn man eine Verbindung, die ich *Hydrindin* nenne, stark erhitzt. Folgende Formeln erklären diese Umwandlungen.

1) Mit Sulfesatyd und Kali. Die vom Indin getrennte Auflösung entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff.

$$C_{16}H_{12}N_2O_2S_2 + 2OK = C_{16}H_{12}N_2O_2 + 2(SOK).$$

2) Mit Sulfasatyd. Es bilden sich andere Producte. Die Flüssigkeit giebt mit Salzsäure Schwefelwasserstoff und einen Schwefelabsatz, begleitet von einer kleinen Menge einer röthlichen Substanz.

$$C_{16}H_{12}N_2O_3S + OK = C_{16}H_{12}N_2O_2 + SO_2K.$$

3) Mit Isatyd und Kali.

$$3C_{16}H_{12}N_2O_4 + 2OK = 2(C_{16}H_{10}N_2O_4, H_2O, OK) + C_{16}H_{12}N_2O_2.$$

4) Beim Erhitzen des Hydrindins:

$$C_{16}H_{13}N_2O^5/_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2 + HO^1/_2.$$

Das Indin ist isomer mit dem weissen Indigo, es ist analog dem violetten Chlorindin von Erdmann:

$$C_{16}H_{10}Cl_2O_2N_2.$$

Erdmann erhielt dieses durch Erhitzen des Chlorisatyds, es bildete sich zugleich Chlorisatin. Wenn man die von mir gegebenen Formeln für diese Körper annimmt, so wird ihre Bildung durch folgende Gleichung erklärt:

$$3C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4 = 2C_{16}H_8Cl_2N_2O_4 + C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_2 \text{ *)}.$$

Chlorisatyd. Chlorisatin. Chlorindin.

Wenn wir das Chlorisatyd und das Sulfesatyd durch

$$C_{16}H_8Cl_2N_2O_4 \text{ und } C_{16}H_{10}N_2O_2S_2 + H_2$$

darstellen, so können wir auch das Indin und die Chlorindinase (Chlorindin) als Hydrüre darstellen:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2 \text{ und } C_{16}H_8Cl_2N_2O_2 + H_2.$$

Nach Erdmann verliert das Chlorisatyd beim Behandeln mit Chlor keinen Wasserstoff. Andrerseits sah ich, dass das Indin, der Wirkung des Broms unterworfen, sich in ein violettschwarzes Pulver verwandelte, welches wahrscheinlich Bromindinase (Erdmann's Bromindin) ist. Ist diess der Fall, so entziehen Chlor und Brom dem Indin bei der Zersetzung nicht den Wasserstoff, welcher sich ausserhalb des Radicals befindet, wohl aber den darin befindlichen.

Indinsäure.

Ich habe oben angegeben, dass, wenn eine etwas warme und sehr concentrirte Kalilösung auf Indin gebracht wird, das man mit Alkohol befeuchtet hat, sich eine Auflösung bildet, welche bald zu einem Brei von schwarzen Krystallen gerinnt. Diese sind eine Verbindung von Indin oder vielmehr Indinsäure mit Kali. Dieses Salz hat sehr wenig Beständigkeit; Wasser zersetzt es augenblicklich fast vollständig, es wird rosenroth, und die Auflösung enthält nur sehr wenig aufgelöst. Neutralisirt man sie mit einer Säure, so bildet sich ein rosenrother Niederschlag von Indin.

Absoluter Alkohol löst nur sehr wenig von diesem Salze auf und er zersetzt es sogar bei fortgesetztem Waschen. Gewöhnlicher Alkohol zersetzt es noch leichter. Man kann es an der Luft nicht aufbewahren. Es wird allmählig rosenroth. Ich

---

*) Es ist noch hinzuzufügen: $+ 2$ At. H_2O. Vgl. dies. Journ. XXII. 264. R.

habe vergebens versucht, die Zusammensetzung dieser Krystalle zu bestimmen; ich fand sehr veränderliche Kalimengen.

Wenn das Waschen mit Alkohol nicht lange genug fortgesetzt worden ist, so enthält das Salz einen Ueberschuss von Basis; das Gegentheil findet statt, wenn es zu lange gewaschen worden ist. Das Indin ist neutral, wie das Isatin, und wahrscheinlich absorbirt es, wie dieses, 1 At. Wasser, um sich mit dem Kali zu verbinden; dann würde die Formel der Indinsäure sein: $C_{16}H_{14}N_2O_3$.

Hydrindin.

Wenn man eine Kalilösung auf Sulfasatyd bringt, so löst sich dieses bei geringer Temperaturerhöhung vollständig auf. Beim Erkalten erhält man bisweilen hübsche kleine glänzende Krystalle von blassgelber Farbe, und meist gerinnt die Flüssigkeit zu einem Brei von seidenglänzenden Nadeln.

Die ersten Krystalle, welche kurze Prismen sind, bilden das Hydrindin. Die zweiten seidenartigen sind eine Verbindung von Kali mit Hydrindin; um letzteres daraus zu erhalten, verdünnt man das Salz mit ziemlich viel Wasser, bringt es auf ein Filter und wäscht aus. Vom Wasser wird es zersetzt und das Hydrindin bleibt auf dem Filter. Giesst man Chlorwasserstoffsäure in die filtrirte Lösung, so schlägt sich eine kleine Menge Hydrindin, begleitet von Schwefel und einer röthlichen Materie nieder, welche vielleicht Indin ist; ich habe schon bemerkt, dass einmal das Sulfasatyd bei Behandlung mit Kali sich zum Thei in Indin verwandelt hatte.

Wenn, nachdem man Kali auf das mit Alkohol befeuchtete Indin gebracht hat, gelinde erwärmt wird, so bilden sich, wie erwähnt, schwarze Krystalle von indinsaurem Kali. Wenn man aber zu lange erhitzt, bisweilen schon in einigen Secunden, so verschwindet die schwarze Farbe, und beim Erkalten erhält man statt der schwarzen Krystalle seidenartig glänzende Nadeln von hydrindinsaurem Kali.

Behandelt man das Isatyd mit Kali und etwas Alkohol, so löst es sich mit schön rosenrother Farbe auf. Giesst man Chlorwasserstoffsäure hinzu und dampft gelinde ab, so verschwindet die rosenrothe Farbe und wird gelb. Beim Erkalten setzt sich ein Gemenge von zwei Substanzen ab, die man mit Hülfe von

etwas siedendem Alkohol trennt; dieser löst Isatin auf und hinterlässt Hydrindin. Bei einer andern Operation, wobei ebenfalls Alkohol angewandt wurde, löste der Alkohol das Isatyd auf, aber die Lösung setzte bald schwarze Krystalle von indinsaurem Kali ab.

Ein andermal, als ich Kali und Alkohol auf das Isatyd gegossen, erwärmt und Wasser zugesetzt hatte, schlug sich nichts nieder, aber beim Abdampfen, um den Alkohol zu verjagen, setzte sich ein rosabraunes Oel ab, und Chlorwasserstoffsäure, in die Lösung gegossen, fällte Isatin.

Das mit Kali und Sulfasatyd in glänzenden Krystallen erhaltene Hydrindin besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist durchsichtig, blassgelb, unlöslich in Wasser und krystallisirt in kleinen kurzen Prismen, deren Form ich nicht bestimmen konnte. Es ist etwas löslich in siedendem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in kleinen Prismen abscheidet. Siedende Salpetersäure zersetzt es, es wird violett, pulverig und besitzt die Eigenschaften des Nitrindins. Schwefelsäure löst es, ohne sich zu färben, und Wasser fällt es unverändert. Die Analyse gab folgende Zahlen:

1) 0,300 gaben 0,770 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

2) 0,300 — 0,772 — — 0,131 —

3) 0,200, durch Zersetzung von seidenglänzendem hydrindinsäurem Kali mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure erhalten, gaben 0,508 Kohlensäure und 0,88 Wasser.

4) 0,200 gaben 17 Cb.C. Stickstoff bei 0° u. 760 Mm. B.

Diess giebt in 100 Theilen:

		Ber.	Gef. 1.	2.	3.
C_{16}	=	70,25	70,0	70,20	69,2
H_{13}	=	4,78	4,8	4,85	4,9
N_2	=	10,36	10,7	10,70	10,7
$O_{2,5}$	=	14,61	14,5	14,25	15,2.

Diese Analyse wird durch die Wirkung der Wärme auf die Verbindung bestätigt. Man sieht, dass sie sich darstellen lässt durch Indin plus ½ At. Wasser:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O.$$

Beim Erhitzen in einer Schale und fortwährendem Um-

rühren wird es allmählig braunviolett. Die Zersetzung ist vollendet, wenn man es mehrmals erhitzt hat, bis es eine beginnende Schmelzung erleidet. Die Temperatur muss dabei 300° übersteigen. Bei Behandlung des Rückstandes mit Kali und etwas Alkohol erhält man schwarze Krystalle von indinsaurem Kali, welche sich bei Zusatz von Wasser in rosenrothes Indin verwandeln. Dieser Versuch beweist jedoch nicht, dass das Hydrindin eine Verbindung von Wasser und Indin sei, weil die zur Zersetzung nöthige Temperatur viel zu hoch ist und weil es mit dem Kali ein weisses Salz bildet, während das Indin ein schwarzes Salz giebt. Zwar kann das Indin auch seidenartige Krystalle von hydrindinsaurem Kali geben, aber erst nachdem es vorher indinsaures Salz gebildet hat, das sich dann beim Sieden in hydrindinsaures Salz verwandelt, indem es ein halbes Atom Wasser aufnimmt.

Uebergiesst man das Hydrindin mit Wasser und erhitzt, so löst es sich auf. Beim Erkalten setzen sich die seidenartigen Nadeln des hydrindinsauren Salzes ab; fügt man Alkohol hinzu, so lösen diese Nadeln sich auf, und wenn man dann allmählig Wasser in die alkoholische Lösung giesst, so setzen sich die Nadeln von Neuem ab, indem sie eine voluminöse Masse bilden, welche, auf ein Filter gebracht und gewaschen, sich beträchtlich zusammensetzt, indem sie sich zersetzt und Hydrindin zurücklässt. Wenn man letzteres in einem grossen Kaliüberschusse auflöst, so zersetzt Wasser das Salz nicht mehr, aber Salzsäure fällt das Hydrindin.

Die geringe Beständigkeit des Kalisalzes hat mir nicht gestattet, die Menge der darin enthaltenen Basis auch nur annähernd zu bestimmen. Man kann aus der Analogie schliessen, dass das Hydrindin bei der Verbindung mit Kali 1 At. Wasser aufnimmt, um Hydrindinsäure zu bilden, deren Formel $C_{16}H_{15}N_2O_{3,5}$ ist. – Da sich das Hydrindin vom Indin nur durch ein halbes Atom Wasser unterscheidet und sich fast unter denselben Umständen wie dieses bildet, so muss sich die Bildung dieser beiden Körper auf dieselbe Weise erklären lassen.

1) Indin, hinreichend lange mit Kali erhitzt, bildet Hydrindin:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + KO + HO\,1/2 = C_{16}H_{13}N_2O_{2,5} + KO.$$

2) Sulfisatyd und Kali:

$$C_{16}H_{12}N_2O_3S + KO + HO\,1/2 = C_{16}H_{13}N_2O_{3,5} + SO_2K.$$

3) **Isatyd und Kali.** Es bildet sich zugleich Isatin oder vielmehr isatinsaures Kali:

$$3(C_{16}H_{12}N_2O_4) = 2(C_{16}H_{10}N_2O_4) + C_{16}H_{13}N_2O + \frac{3}{2}H_2O.$$

Nitrindin.

Diese Verbindung bildet sich, wenn man Isdin mit Salpetersäure sieden lässt. Rothe Dämpfe entwickeln sich und das Isdin wird in ein violettes Pulver verwandelt, welches das Nitrindin ist. Setzt man die Einwirkung zu lange fort, so löst sich Alles auf, und Wasser, in die gelbe Auflösung gegossen, würde nur wenig einer gelben Substanz fällen.

Um das Nitrindin zu reinigen, muss man es zuerst mit Wasser, dann mit siedendem Alkohol und Aether waschen, welche eine kleine Menge dieser gelben Substanz entfernen.

Man kann auch das Nitrindin bereiten, indem man Hydrindin mit Salpetersäure sieden lässt. Man erhält vielleicht dieselbe Verbindung mit Isatyd und Sulfasatyd, welche mit Salpetersäure violettrothe Pulver geben. Das Nitrindin ist pulverig, ziemlich glänzend, violettroth. In verschlossenen Gefässen erhitzt, zersetzt es sich ziemlich rasch und hinterlässt eine voluminöse Kohle, welche ohne Luftzutritt verglüht. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon auf. Siedende Salpetersäure zerstört es allmählig. Ammoniak ist ohne Wirkung. Kali löst es mit tief blauer Farbe; Salzsäure, in die Lösung gegossen, scheint unverändertes Nitrindin zu fällen; bisweilen erhält man nur einen gelblichen flockigen Niederschlag, dieser Fall tritt immer ein, wenn man die Kalilösung hat sieden lassen.

1) 0,220 violettrothes Nitrindin, aus Indin bereitet, gaben:
0,423 Kohlensäure und 0,050 Wasser.

2) 0,264 violettes, mit Hydrindin bereitet, gaben:
0,502 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

3) 0,240 gaben 32 Cb. C. Stickstoff bei 19° u. 0,763 Mm. B.

		Ber.	1.	2.
C_{16}	=	52,08	52,43	51,85
H_8	=	2,20	2,52	2,52
N_4	=	15,40	15,50	15,50
O_7	=	30,32	29,55	30,13.

Diese Formel stellt Indin dar, in welchem 2 Aeq. Was-

serstoff durch 1 Aeq. Salpetersäure ersetzt sind; ein solches Resultat ist aber kaum zu begreifen, man thut besser, sie als Indin zu betrachten, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. salpetrige Salpetersäure und 1 Aeq. Sauerstoff vertreten sind, $X = N_2O_4$.

$$\text{Indin } C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_{16}(H_8XO)N_2O_2.$$

Wirkung des Broms auf Sulfesatyd, Bromindin, Bibromindin u. s. w.

Giesst man Brom auf Sulfesatyd, so findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt, die von einer Entwickelung von Hydrobromsäure und Bromschwefel begleitet ist. Man erhält eine weiche braune Masse, welche ein Gemenge von zwei Hauptsubstanzen und einer kleinen Menge einer braunen harzigen Substanz ist. Um sie zu trennen, behandelt man sie mit Aether, welcher das Harz auflöst und eine orangegelbe krystallinische Substanz, welche kein Bromisatin oder Bibromisatin ist; es bleibt ein schwärzlich-violettes Pulver zurück. Dieses scheint Erdmann's Bibromindin zu sein. Erdmann hat keine Beschreibung seiner Eigenschaften gegeben und sich begnügt, zu sagen, dass es eine dunkel schwärzlich-rothe Farbe besitze und sich beim Erhitzen des Bibromisatyds bilde. Da es wahrscheinlich dem Chlorindin und Bichlorindin ähnlich ist, so lasse ich die Eigenschaften, welche Erdmann von letzterem angiebt, folgen. Es ist pulverig, violett, unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure, löslich dagegen in Kali mit gelblicher Farbe. Die alkalische Lösung giebt mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, welcher sich in siedendem Wasser löst.

Folgendes sind die Eigenschaften, welche ich an meinem schwärzlich-violetten Körper gefunden habe.

Zwischen zwei Platindeckeln erhitzt, verhält er sich fast wie der Indigo. Er hinterlässt einen voluminösen Kohlerückstand, welcher noch die Form des angewandten Körpers zeigt; diese Kohle ist mit kupferig glänzenden Blättchen bedeckt, welche, im durchfallenden Lichte unter dem Mikroskope gesehen, violett erscheinen. Er ist wenig löslich in Alkohol und Aether. Eine concentrirte Kalilösung ertheilt ihm eine schwärzliche Farbe; verdünnt man mit Wasser und lässt sieden, so löst sich das Bromindin *L.* (um es von dem Erdmann'schen zu unter-

scheiden, wenn es verschieden sein sollte) auf zu einer gelben Flüssigkeit; eine Säure, in die Lösung gegossen, bringt einen gelben flockigen Niederschlag hervor. Wenn man aber das Bibromindin *L.* mit einem Stück Kali und Alkohol behandelt, so erhält man beim Sieden eine schwärzlich-rothe Lösung, und giesst man Wasser hinzu, so setzen sich violette Flocken von Bibromindin *L.* ab. Diese weingeistige Lösung, mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, giebt gleichfalls violette Flocken.

Das Bibromindin *L.* hat, wie man sieht, viel Aehnlichkeit mit dem Indin. Dieses bildet mit Kali bald eine schwärzliche Auflösung, welche mit Wasser oder Säuren einen carminrosenrothen Niederschlag von Indin, bald eine gelbliche Auflösung, welche mit Wasser oder Säuren einen flockigen gelblichen Niederschlag von Hydrindin giebt.

Erdmann erhielt bei Behandlung des Chlorisatyds mit Kali Chlorisatin, Chlorindin und einen gelben Körper, den er Chlorisatydsäure oder Chlorisatinsäure nannte. Dieser Körper würde mit der Chlorisatinsäure isomerisch sein.

Das Bichlorisatyd, mit Kali behandelt, gab ihm Bichlorisatinsäure, Bichlorindin und einen gelblichen Körper, den er Bichlorisatydsäure nannte und der mit der Bichlorisatinsäure isomer wäre. Es ist schwer, sich von der Bildung aller dieser Verbindungen mit Hülfe der Zusammensetzung Rechenschaft zu geben, welche Erdmann ihnen zuschreibt. Das Bibromindin hat wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_8Br_4N_2O_2$ *).

Diese Hypothese wird bestätigt durch die Reaction, welche das Brom auf das Indin ausübt; es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und man erhält ein violettes Pulver, welches genau dieselben Eigenschaften wie das Bibromindin *L.* hat, das mit Brom und Sulfesatyd erhalten war.

Nehmen wir jetzt die Analogie zu Hülfe und sehen, was mit dem Isatyd und Kali vor sich geht.

Man erhält Isatin und Hydrindin, bisweilen auch Indin. Da sich dieses aber nur durch ½ At. Wasser vom Hydrindin unterscheidet, so möchte ich annehmen, dass das Kali und das Isatyd geben: 1) Isatin (oder isatinsaures Kali), 2) Indin (oder

---

*) Ich hatte die Formel $C_{16}H_{10}N_2Br_4O_2$ angenommen. E.

isatinsaures Salz), 3) Hydrindin (oder hydrindinsaures Salz). Mit dem Bichlorisatyd erhielt Erdmann 1) Chlorisatin, 2) Chlorindin, 3) Chlorisatydsäure. Wir wollen nun untersuchen, ob nicht die Chlorisatydsäure, statt isomer zu sein mit der Chlorisatinsäure, vielmehr eine ähnliche Formel wie die des Hydrindins oder vielmehr der Hydrindinsäure haben möchte. Da die Formel des Hydrindins ist:

$$C_{16}H_{13}N_2O_{2,5},$$

so würde die der Hydrindinsäure sein:

$$C_{16}H_{15}N_2O_{3,5},$$

und folglich die der Bichlorhydrindinsäure:

$$C_{16}H_{11}Cl_4N_2O_{3,5}.$$

Diese Formel giebt in 100 Theilen:

44,7 Kohlenstoff,
2,5 Wasserstoff.

Erdmann's Analysen geben im Mittel:

44,3 Kohlenstoff,
2,4 Wasserstoff.

Wir wissen jetzt, dass diess nicht die Zusammensetzung der Bichlorisatinsäure ist *).

Zwar erhielt ich bei Zersetzung des hydrindinsauren Kali's durch Wasser oder Säuren keine Hydrindinsäure, sondern Hydrindin. Erdmann würde bei Zersetzung des Bichlorhydrindins die Bichlorhydrindinsäure erhalten haben. Man muss bemerken, dass das isatinsaure und das chlorisatinsaure Kali mit den Säuren Isatin und Chlorisatin geben, während das bichlorisatinsaure Kali mit den Säuren Bichlorisatinsäure giebt.

Die folgenden Formeln werden die Reactionen erklären, welche bei Behandlung des Isatyds, des Chlorisatyds, des Bichlorisatyds, des Bromisatyds und Bibromisatyds mit Kali vor sich gehen.

Ich nehme dabei an, dass Isatin, Indin und Hydrindin sich bilden, während in der Wirklichkeit ein isatinsaures, indinsau-

*) Ich habe in meiner zweiten Abhandlung S. 265 ausdrücklich angegeben, dass das Verhalten des Chlorisatyds und Bichlorisatyds gegen Kali einer genauern Untersuchung bedürfe, als ich darüber anstellen konnte. Ich halte gegenwärtig die Erklärungen Hrn. Laurent's für die richtigen. E.

res und hydrindinsaures Salz sich bilden. Man müste allen diesen Körpern Wasser zurechnen.

1) Isatyd.

$$3C_{16}H_{12}N_2O_4 = 2C_{16}H_{10}N_2O_4 + C_{16}H_{12}N_2O_2 + H_2O,$$

Isatin Indin

$$\text{oder} = 2C_{16}H_{10}N_2O_4 + C_{16}H_{12}N_2O_{2,5} + \tfrac{1}{2}H_2O,$$

Hydrindin

oder ein Gemenge.

2) Chlorisatyd.

$$3C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4 = 2C_{16}H_8Cl_2N_2O_4 + C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_2 + 2H_2O,$$

Chlorisatin Chlorindin

$$\text{oder} = 2C_{16}H_8Cl_2N_2O_4 + C_{16}H_{11}Cl_2N_2O^5/_2 + \tfrac{3}{2}H_2O,$$

Chlorhydrindin

oder ein Gemenge.

3) Bichlorisatyd.

$$3C_{16}H_8Cl_4N_2O_4 = 2C_{16}H_6Cl_4N_2O_4 + C_{16}H_8Cl_4N_2O_2 + 2H_2O,$$

Bichlorisatin Bichlorindin

$$\text{oder} = 2C_{16}H_6Cl_4N_2O_4 + C_{16}H_9Cl_4N_2O^5/_2 + \tfrac{3}{2}H_2O,$$

Bichlorhydrindin (Chlorhydrindinese)

$$\text{oder besser} = 2C_{16}H_6Cl_4N_2O_4 + C_{16}H_{11}Cl_4N_2O^7/_2 + \tfrac{1}{2}H_2O,$$

Chlorhydrindinessäure

oder ein Gemenge.

Die Bromverbindungen würden ähnliche Reactionen geben.

Wirkung des Ammoniaks auf das Isatin u. s. w. Chlorophenissäure und Chlorindoptensäure.

Das Ammoniak erzeugt bei der Einwirkung auf Isatin mehrere sehr merkwürdige Verbindungen. Die Natur der Producte wechselt nach der Concentration des Ammoniaks und dem Lösungsmittel des Isatins. In allen Fällen erhält man aber Gemenge davon, die nicht immer leicht zu trennen sind. Im Allgemeinen kann man das in dem Gemenge vorwaltende Product leicht reinigen. Alle Verbindungen, welche man erhält, können dargestellt werden durch Isatin, in welchem 1 oder 2 Aeq. Sauerstoff durch 1 oder 2 Aeq. von Amid oder dem hypothetischen Körper ersetzt sind, welchen ich *Imid* genannt habe. Es

ist, diess der Körper, welcher in das Benzimid und das Phtalimid eingeht. Um die Namen dieser Körper zu bilden, sage ich Imasatin, Imesatin, wenn 1 oder 2 Aeq. Sauerstoff durch 1 oder 2 Aeq. Imid ersetzt sind = HN = Im, und Ama-Amesatin, wenn der Sauerstoff durch 1 oder 2 Aeq. Amid = H_4N_2 = Am ersetzt ist.

Imesatin.

Um diese Verbindung darzustellen, löst man Isatin in siedendem absolutem Alkohol auf und setzt noch einen kleinen Ueberschuss von gepulvertem Isatin zu. Man leitet sodann in die heisse Lösung einen Strom von trocknem Ammoniakgas. Das überschüssige Isatin löst sich bald auf, man entfernt die Flüssigkeit vom Feuer, sowie das Gas durch die Flüssigkeit zu gehen beginnt. Das Ammoniak wird rasch absorbirt; wenn es sich nicht mehr auflöst, so lässt man die Auflösung 6—24 Stunden ruhig stehen. Es setzen sich schöne Krystalle von gelbbrauner Farbe ab, welche mit einer andern pulverigen, in gelben mikroskopischen Schüppchen krystallisirten Substanz gemengt sein können. Man muss deshalb die Lösung abgiessen, sobald sich eine hinreichende Menge grosser Krystalle gebildet hat, damit sie nicht mit diesen Schüppchen gemengt werden. Erhält man dennoch ein Gemenge, so kann man das Imesatin, welches die grossen Krystalle bildet, davon trennen, indem man es mit siedendem Alkohol behandelt. Das Imesatin, obwohl es sich zuerst absetzte, löst sich weit leichter als die Schüppchen auf. Man kann diese auch durch Schütteln mit Alkohol und Abgiessen trennen, wobei sie weggewaschen werden.

Das Imesatin ist dunkelgelb, geruchlos, unlöslich in Wasser, es bildet gerade rechtwinklige Prismen, welche indessen unglücklicher Weise nicht die geringste Modification der Kanten oder Winkel zeigen. Es wäre sehr interessant gewesen, zu sehen, ob es dem Isatin und Chlorisatin isomorph ist.

Siedender Alkohol löst es ziemlich gut, Aether sehr schwierig auf. Wenn man es erhitzt, so schmilzt es, bläht sich auf und wird zersetzt. Es entwickelt sich Ammoniak, im Halse der Retorte setzen sich weisse viereckige Blättchen ab, in der Kugel findet man eine röthlich-braune, zum Theil krystallisirte Substanz und es bleibt eine grosse Menge Kohle zurück. Beim

Erhitzen mit etwas Alkohol und Salzsäure löst es sich leicht auf. Beim Erkalten setzen sich Krystalle von Isatin ab und beim Abdampfen der Lösung bleibt Salmiak zurück.

Kali löst es mit braunrother Farbe auf; beim Sieden bildet sich Ammoniak, und wenn man das Kali durch eine Säure sättigt, so setzt sich Isatin ab.

1) 0,300 Gr. gaben 0,718 Kohlensäure und 0,116 Wasser.
2) 0,300 — — 0,717 — — 0,115 —
3) 0,260 — — 33 Cb.C. Stickstoff b. 19° u. 765 Mm. B.

Man hat also in 100 Theilen:

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_{16}	=	65,55	65,27	65,20
H_{12}	=	4,10	4,29	4,25
N_4	=	19,35	19,21	19,21
O_2	=	11,00	11,23	11,34.

Diese Formel lässt sich darstellen als Isatin, in welchem 2 At. Sauerstoff durch 2 Aeq. Imid ersetzt sein würden, $C_{16}H_{10}N_2O_2, Im_2$:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + H_6N_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2, H_2N_2 + H_2O.$$

Wie man weiter oben gesehen hat, kann sich das Isatin unter dem Einflusse der Säuren und der Basen wieder erzeugen, indem 1 Aeq. Wasser zersetzt wird.

Eine Auflösung von Isatin im gewöhnlichem Alkohol giebt unter dem Einflusse des trocknen Ammoniakgases 2 oder 3 Producte, die ich nicht hinreichend studirt habe, auf die ich aber in einer andern Abhandlung zurückzukommen gedenke.

Imasatin.

Wenn man in eine Auflösung von Isatin in gewöhnlichem Alkohol, welche noch überschüssiges Isatin enthält, gewöhnliches flüssiges Ammoniak giesst, so nimmt die Flüssigkeit eine sehr dunkle carminrothe Farbe an. Es scheint sich dabei zuerst isatinsaures Ammoniak zu bilden, denn das überschüssige Isatin löst sich auf, und wenn man das Alkali durch eine Säure sättigt, so bildet sich ein Niederschlag von Isatin. Wenn man dagegen die ammoniakalische Flüssigkeit an einem 40—50° warmen Orte stehen lässt, so bildet sich allmählig im Verlaufe einiger Tage ein grauer krystallinischer oder aus braunen rundlichen Körnern gebildeter Absatz.

Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn man die ammoniakalische Flüssigkeit sieden lässt; es bildet sich bald ein brauner weicher harziger Absatz, welcher dem vorhergehenden gleich ist, aber einer Reinigung bedarf. Zu diesem Zwecke löst man ihn in einer möglichst kleinen Menge Kali in der Wärme auf, verdünnt die Lösung mit Alkohol, filtrirt, wenn es nöthig ist, erhitzt von Neuem und neutralisirt die Flüssigkeit, während sie heiss ist, mit Salzsäure. Beim Erkalten setzen sich krystallinische Körner von Imasatin ab. Man wäscht sie zuerst mit etwas Alkohol, dann mit Wasser, um das Chlorkalium aufzulösen. Das Imasatin ist graulich-gelb, häufig in's Braune oder Grünliche ziehend, wegen der Gegenwart einer kleinen Menge fremder Substanzen. Es ist bald in blätterigen Körnern krystallisirt, bald besteht es aus kleinen abgerundeten dunkeln Kügelchen. Siedender Alkohol löst nur sehr wenig davon auf. In der Wärme zersetzt es sich, sowie es zu schmelzen beginnt. Es entwickelt sich Ammoniak, von einem stinkenden Geruche begleitet. Es sublimirt dabei eine weisse Substanz in sehr spitzen und so verlängerten Rhomboëdern, dass sie Nadeln bilden. In der Retorte bleibt viel Kohle zurück. Siedende Salpetersäure zersetzt es nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, Wasser bildet in dieser Lösung einen weisslichen gallertartigen Niederschlag. Wenn man aber die Flüssigkeit, statt sie mit Wasser zu verdünnen, der Luft aussetzt, so lässt die Schwefelsäure, während sie Wasser anzieht, rundliche strahlige Körner fallen, welche Imasatin zu sein scheinen.

Aetzkali löst es auf und färbt sich dabei etwas braun; die Lösung, mit Wasser verdünnt und durch eine Säure neutralisirt, giebt einen weisslichen gallertartigen Niederschlag. Brom entwickelt Hydrobromsäure daraus und es bildet sich eine gelbe, in Alkohol sehr lösliche Substanz. Siedende Salpetersäure zersetzt es. Die Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen sehr reichlichen gelben flockigen Niederschlag.

1) 0,330 Gr. gaben 0,783 Kohlensäure und 0,117 Wasser.

2) 0,300 — — 0,718 — — 0,105 —

3) 0,400 — — 48 Cb. C. Stickstoff bei 12° und 0,767 Mm. = 45 Cb. C. bei 760 Mm. B. und 0°.

Diess giebt in 100 Theilen:

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_{16}	=	65,40	64,71	65,27
H_{11}	=	3,73	3,99	3,88
N_{8}	=	14,44	14,40	14,40
O_{8}	=	16,43	16,90	16,45.

Diess stellt Isatin dar, in welchem 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Imid ersetzt ist:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2, O\,Im.$$

Es erzeugt sich durch die Reaction eines halben Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Isatin:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + H_3N = C_{16}H_{10}N_2O_3, H\dot{N} + H_2O.$$

Diese dem Benzimid und Phtalimid in ihrer Zusammensezzung entsprechende Verbindung erzeugt indessen unter dem Einflusse der Basen und Säuren das Isatin nicht wieder.

Amasatin.

Lässt man flüssiges Ammoniak, mit oder ohne Alkohol, bei gelinder Wärme einige Stunden lang auf Isatin wirken, so bilden sich, ausser dem Imasatin, welches sich absetzt, zwei andere Verbindungen, welche in der Lösung bleiben, Amasatin und Imasatinsäure. Man trennt sie auf folgende Weise.

Nachdem das Imasatin abfiltrirt worden ist, dampft man die Lösung ab, um den Alkohol und das Ammoniak zu verjagen; während dieser Operation setzt sich noch mehr Imasatin ab, begleitet von einer gelben Substanz, welche Amasatin enthalten kann. Man verdünnt etwas mit Wasser und filtrirt, um diesen Absatz zu filtriren. Die Lösung wird von Neuem concentrirt, sodann durch die möglichst kleinste Menge Salzsäure zersetzt. Es bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag von orangerother Farbe, welcher ein Gemenge von rother Imasatinsäure und gelbem Amasatin ist. Man bringt diesen Niederschlag, welcher häufig Isatin enthält, auf ein Filter, wäscht ihn mit etwas Wasser und giesst eine sehr kleine Menge mit Wasser verdünntes Ammoniak darauf. Dieses Alkali löst die Imasatinsäure auf und der auf dem Filter verbleibende Rückstand nimmt sogleich eine schöne gelbe Farbe an. Wenn er Isatin enthält, so lässt man ihn mit Alkohol kochen, welcher das Isatin auflöst und das

Amasatin zurücklässt. Diese Substanz ist von schöner gelber Farbe, pulverig, geruchlos und geschmacklos.

In der Wärme zersetzt sie sich, während sie zu schmelzen beginnt. Es entwickelt sich dabei zuerst Wasser und Ammoniak. Unterbricht man dann die Operation, so löst sich der Rückstand ganz in Kali auf; wenn man aber zu erhitzen fortfährt, so entwickelt sich eine dicke, zum Theil krystallinische Substanz und es bleibt eine grosse Menge Kohle zurück.

Sie ist fast unlöslich in Aether. Hierdurch kann man sie von der Imasatinsäure trennen, welche darin sehr löslich ist. Alkohol löst sehr wenig davon auf.

Salpetersäure löst sie in der Kälte mit schöner dunkelvioletter Farbe auf; es bildet sich wahrscheinlich Imasatinsäure. Salzsäure löst sie sehr leicht mit violetter Farbe auf und verwandelt sie in Imasatinsäure. Deshalb muss man bei Fällung des Amasatins und der Imasatinsäure aus ihrer ammoniakalischen Lösung einen Ueberschuss von Salzsäure vermeiden, welcher das Amasatin zersetzen würde.

Salpetersäure löst sie in der Kälte sogleich mit violetter Farbe auf, welche bald in Gelb übergeht, besonders beim Sieden; Wasser fällt dann eine gelbe flockige Substanz daraus.

Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, bei längerem Sieden löst sie sich unter Entwickelung eines schwachen Ammoniakgeruches; beim Abdampfen erhält man eine gelbe krystallistische Substanz, welche imasatinsaures Ammoniak ist, begleitet von ein wenig Imasatinsäure.

Kali zersetzt das Amasatin schon in der Kälte, es entwickelt sich Ammoniak und beim Sieden erhält man imasatinsaures Ammoniak.

1) 0,200 gaben 0,683 Kohlensäure und 0,125 Wasser.
2) 0,287 — 0,648 — 0,116 —
3) 0,200 gaben 31 Cb.C. Stickstoff bei 760 Mm. B. u. 18°.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_{16}	=	61,8	61,9	61,58
H_{14}	=	4,4	4,6	4,45
N_4	=	18,2	17,9	17,90
O_3	=	15,6	15,6	16,07.

Das Amasatin kann als Isatin angesehen werden, in wel-

chem 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid, $C_{16}H_{10}N_2O_3, Ad$, ersetzt ist:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + H_6N_2 = C_{16}H_{10}N_2O_3, H_4N_2 + H_2O.$$

Imasatinsäure.

Man hat aus dem vorhergehenden Abschnitte gesehen, dass das Isatin mit dem flüssigen Ammoniak wenigstens drei verschiedene Körper giebt, das Amasatin, welches sich zuerst absetzt, und ein Gemenge von Amasatin und Imasatinsäure, aufgelöst in Ammoniak. Nachdem man diese Auflösung concentrirt hat, giesst man Salzsäure hinzu, welche, je nach der Menge der angewandten Säure, einen Niederschlag giebt, der entweder Imasatinsäure oder ein Gemenge von diesem Körper mit Amasatin enthält. In allen Fällen giesst man auf den orangerothen Niederschlag eine möglichst kleine Menge von mit Wasser verdünntem Ammoniak. Die Imasatinsäure löst sich auf und es bleibt gewöhnlich Amasatin, mit Isatin gemengt, zurück. Man concentrirt die ammoniakalische Lösung und neutralisirt sie mit Salzsäure. Unmittelbar darauf oder nach einigen Minuten bildet sich ein lebhaft rother Niederschlag von Imasatinsäure, den man auf ein Filter bringt und mit etwas Wasser wäscht. Man löst ihn sodann in siedendem Alkohol auf, aus welchem er beim Erkalten oder beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt.

Die Imasatinsäure bildet rhombische Blättchen von grossem Glanze und Schönheit. Die Farbe ist der des sublimirten Quecksilberjodids ähnlich. Die beim freiwilligen Verdunsten erhaltenen Krystalle sind dicker, sechseckig und von rubinrother Farbe. Sie ist wenig löslich in siedendem Alkohol, welcher sie gelb färbt. Gewöhnliche Schwefelsäure löst sie mit schöner violetter Farbe auf; einige Tropfen Wasser machen die Lösung gelb, worauf sie bald Krystalle von Imasatinsäure absetzt. Hat man die Imasatinsäure in einer kleinen Menge schwacher Schwefelsäure aufgelöst, so erhält man beim Abdampfen violette Nadeln.

Salzsäure löst diese Säure sehr leicht mit schön violetter Farbe auf. Die Lösung giebt beim Abdampfen violette Nadeln, welche bei Berührung mit Wasser roth werden.

Salpetersäure löst sie anfangs mit violetter Farbe auf, aber die Farbe wird fast sogleich gelb. Wendet man wenig Salpetersäure an und erhitzt blos so lange, bis die violette Farbe

verschwunden ist, so erhält man beim Erkalten einen neuen Körper, der in gelben mikroskopischen Nadeln krystallisirt, in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich ist. Das imasatinsaure Ammoniak giebt keine Niederschläge mit den Baryt-, Kalk- und Magnesiasalzen.

Es giebt mit Alaun einen orangegelben, mit essigsaurem Bleioxyd einen orangegelben, mit Quecksilberchlorid einen rothen, mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag. Brom zersetzt die Imasatinsäure. Es bildet sich eine gelbe, in Alkohol ziemlich lösliche Substanz, aus welcher Lösung sie sich in Form von Warzen absetzt. Diess ist kein Bromisatin oder Bibromisatin, sie löst sich nicht in Ammoniak auf. Kali bildet damit eine violettrothe, in den ersten Momenten sehr intensiv gefärbte Lösung, aus welcher Säuren einen orangegelben Niederschlag fällen.

1) 0,250 Gr. Imasatinsäure gaben 0,567 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

2) 0,200 Gr. Imasatinsäure gaben 0,454 Kohlensäure und 0,080 Wasser.

3) 0,150 Gr. Imasatinsäure gaben 17,5 Cb. C. Stickstoff bei 760 Mm. B. und 20°.

			Gef.	
		Ber.	1.	2.
C_{16}	=	61,7	61,85	61,95
H_{13}	=	4,2	4,35	4,45
N_3	=	13,6	13,45	13,45
O_4	=	20,5	20,35	20,15.

Diese Säure besitzt eine sehr merkwürdige Zusammensezzung. Man sieht, dass sie dargestellt werden kann als 1 Aeq. Isatin, verbunden mit ½ Aeq. Ammoniak:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + H_3N,$$

aber es ist nicht wahrscheinlich, dass diese Verbindung Ammoniak enthält, und wenn wir die Analogie zu Rathe ziehen, so können wir sie, eben so wie die vorhergehenden Körper, als eine Imidverbindung darstellen, nämlich:

$$C_{16}H_{10}N_2O_3, HN, + H_2O.$$

Alle vorhergehenden Verbindungen sind neutral, diese ist sauer. Man könnte den Grund hiervon finden, wenn man sie mit dem Isatin und der Isatinsäure vergleicht. Das erstere wird

sauer, indem es 1 At. Wasser aufnimmt, welches von den Basen nicht ausgetrieben werden kann. Die Imasatinsäure enthält die Elemente des Imasatins, welches neutral ist, plus 1 At. Wasser, welches dasselbe sauer macht. Es bleibt noch zu wissen übrig, ob dieses Wasseratom durch eine Base ersetzt werden kann oder nicht. Die geringe Menge Säure, welche ich besass, hat mir nicht gestattet, diese Frage zu lösen. Hier folgen die Resultate eines Versuches, welchen ich mit dem imasatinsauren Silberoxyd angestellt habe.

0,250 Gr. Silbersalz gaben mir:

0,440 Kohlensäure,
0,066 Wasser.

0,200 hinterliessen beim Glühen 0,049 Silber.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	48,0
Wasserstoff	2,9
Silber	24,5.

Diese Zahlen nähern sich der Formel:

	Ber.
C_{16} =	45,8
H_{12} =	2,8
N_3	
O_4	
$Ag^1/_2$ =	25,5.

Sie stellt 1 Aeq. Imasatinsäure dar, in welchem $^1/_2$ Aeq. Wasser durch $^1/_2$ Aeq. Silberoxyd ersetzt sein würde:

$$2C_{16}H_{10}N_2O_3Im + \frac{H_2O}{AgO}.$$

Wir haben weiter oben gesehen, dass das Amasatin bei Behandlung mit Säuren oder Alkalien und selbst mit siedendem Wasser sich in Imasatinsäure umwandeln kann. Diese Umwandlung findet statt, weil das Amasatin $^1/_2$ Aeq. Ammoniak verliert, indem es 1 At. Wasser aufnimmt:

$$\underset{\text{Amasatin}}{C_{16}H_{10}N_2O_3,H_4N_2} + H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_3,HN,H_2O + H_3N.$$

Die Verhältnisse der Zusammensetzung zwischen dem Amasatin und der Imasatinsäure scheinen mir auch zwischen dem Chloranilam und dem Chloranilammon zu bestehen.

Nach Erdmann ist die Formel des erstern:

$$C_{12}Cl_2O_3 + H_6N_2,$$

und die des zweiten:

$$C_{12}Cl_2O_3 + H_3N.$$

Diese beiden Verbindungen geben mit dem salpetersauren Silberoxyd einen Niederschlag, welchem Erdmann eine der beiden Formeln $C_9Cl_3H_2O_4\,AgO$ oder $C_{12}Cl_4O_6, AgO$ zuschreibt. Die erste lässt sich nicht erklären, die zweite würde chloranilsaures Silberoxyd darstellen, aber man kann keine Chloranilsäure daraus erhalten, und die Analyse gab Wasserstoff, welcher nicht in der Formel erscheint.

Betrachten wir das Chloranilammon als ein Amid $C_{12}Cl_2O_2Am + H_2O$ und das Chloranilam als ein Imid $C_{12}Cl_2O_2Im + H_2O$, so können wir das Silbersalz als einen dem imasatinsauren Silberoxyd entsprechenden Körper betrachten:

$$2C_{12}Cl_2O_2Im + \frac{AgO}{H_2O}.$$

Nach dieser Hypothese muss es enthalten:

			Erdm. Formel.			Analyse.
C_{12}	=	22,7	C_{12}	=	23,4	21,5
Cl_4	=	22,4	Cl_4	=	23	21,1
O_5	=	13,0	O_6	=	15,9	—
H_4	=	0,6			—	0,6
N_2	=	4,5			—	—
AgO	=	36,8	Ag	=	37,7	36,7.

Erdmann's Analyse nähert sich weit mehr meiner Formel als der seinigen, aber ich bin genöthigt, anzunehmen, dass das Salz Stickstoff enthalte *).

*) Ohne die Amid- und Imidtheorie Hrn. Laurent's einer Kritik unterwerfen zu wollen, muss ich doch bemerken, dass seine Ansicht durch meine Versuche über die zuletzt angeführte Silberverbindung keineswegs bestätigt wird. Ich habe bei der Analyse dieser Verbindung durchaus keine constanten Resultate erhalten und sie für ein Gemenge erklären müssen. Auch habe ich ausdrücklich angegeben, dass ich die Uebereinstimmung des einen Resultates mit der Formel C_9 u. s. w. für zufällig halte. Was die zweite Formel anlangt, so habe ich dieselbe eben so wenig angenommen und ausdrücklich bemerkt, wie alle meine Versuche eben nur beweisen können, dass die Verbindungen nicht chloranilsaure Salze sein können. Ich erhielt nämlich von verschiedenen Portionen des braunen Niederschlages von Chloranilam von 36,7—47 p. C. Silberoxyd, von 17,9 bis 21,1 Chlor. E.

Imechlorisatin (Imechlorisatinase).

Die Analogie zwischen Isatin, Chlorisatin, Bibromisatin u. s. w. verläugnet sich in keinem Falle; die Wirkung des Ammoniaks auf die letzteren Körper bestätigt diess ebenfalls. In eine heisse Auflösung von Chlorisatin in absolutem Alkohol leitete ich einen Strom von trocknem Ammoniakgas. Nach einigen Stunden bildete sich eine gelbe krystallinische Substanz, die ich aus der Auflösung entfernte, ohne abzuwarten, bis sich Alles abgesetzt hatte, aus Besorgniss, Gemenge zu erhalten. Der filtrirte Absatz, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, besitzt folgende Eigenschaften. Er ist gelb, in prismatischen sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Siedender Alkohol löst nur sehr wenig davon mit gelber Farbe auf; er ist fast unlöslich in Aether.

Siedendes Wasser löst ihn schwer auf und, wie es scheint, nur unter Zersetzung, denn es entwickelt sich Ammoniak. Die Wärme zersetzt ihn, es bildet sich Ammoniak, eine gelbe, in Nadeln krystallisirte Substanz, und es bleibt Kohle zurück.

Verdünnte Salzsäure bildet damit chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Kali löst ihn auf, indem es sich zuerst roth färbt; beim Sieden wird die Flüssigkeit gelb, Ammoniak entwickelt sich und es bildet sich chlorisatinsaures Kali, welches mit Salzsäure einen Niederschlag von Chlorisatin giebt.

0,250 Imechlorisatin gaben:

0,485 Kohlensäure,

0,063 Wasser.

0,200 gaben 27 Cb. C. Stickstoff bei 759 Mm. B. und 18°.

Diese Zahlen geben die Formel:

		Ber.	Gef.
C_{16}	=	53,1	52,9
H_{10}	=	2,7	2,8
N	=	15,7	15,6
O_2	=	8,9	—
Cl_2	=	19,6	—

Sie stellt Chlorisatin dar, in welchem 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Imid ersetzt sind:

$$C_{16}H_8Cl_2N_2O_2Im_2.$$

Nach Zusammensetzung, Bildung und Eigenschaften entspricht diese Verbindung dem Imesatin.

Imachlorisatin.

Wenn man Chlorisatin mit Ammoniak und Alkohol sieden lässt, so löst es sich leicht auf und die Flüssigkeit nimmt eine braunrothe Farbe an.

Diese Flüssigkeit giebt nach Verlauf von 1—2 Tagen einen Niederschlag von gelbbraunen rundlichen Körnern *A*. Sondert man diese ab und bringt Wasser in die Lösung, so erhält man einen blassröthen Niederschlag *B*, den man abfiltrirt; Salzsäure erzeugt sodann einen rothbraunen harzigen Niederschlag *C*; dampft man endlich die Flüssigkeit ein, so hinterlässt sie einen gelben, zur Hälfte krystallinischen, zur Hälfte harzigen Rückstand *D*.

Die letzten Absätze *C* und *D* scheinen Chlorisatin, Imachlorisatin und Imechlorisatin, aber in verschiedenen Proportionen, zu enthalten. Behandelt man sie mit Kali, so entwickelt sich Ammoniak, und die alkalische Lösung giebt mit den Säuren einen röthlich-gelben Niederschlag. Behandelt man die Absätze *C* und *D* mit concentrirter Salzsäure, so nimmt das Ganze eine violette Farbe an, wie wenn man Amasatin und Amasatinsäure mit diesem Reagens behandelt. Verdünnt man dann mit Wasser und neutralisirt die trübe Flüssigkeit mit Ammoniak, so bleibt eine gelbe Substanz, welche Chlorisatin zu sein scheint, und wenn man eine Säure in die ammoniakalische Lösung giesst, so bildet sich ein orangefarbener, in Alkohol löslicher und daraus in gelben Nadeln krystallisirender Niederschlag. Dieser Niederschlag muss Imachlorisatinsäure sein, denn er löst sich schnell in sehr verdünntem Ammoniak auf, was mit den anderen Niederschlägen nicht der Fall ist.

Die Absätze *A* und *B* scheinen die nämlichen zu sein; ich habe nur *B* analysirt. Um ihn zu reinigen, liess ich ihn mit Alkohol sieden, welcher ein blassröthliches Pulver hinterliess, das Imachlorisatin ist, wie folgende Analyse zeigt.

0,270 Gr. gaben:

0,520 Kohlensäure,
0,067 Wasser,

was mit der Formel übereinstimmt:

		Ber.	Gef.
C_{16}	=	53,0	52,5
H_9	=	2,5	2,7
Cl_2			
N_3			
O_3.			

Sie stellt Chlorisatin dar, in welchem 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Imid ersetzt ist:

$$C_{16}H_8Cl_2N_2O_3Im.$$

Seine Eigenschaften ähneln übrigens denen des Imasatins. Wie dieses ist es löslich in Aetzkali, ohne Entwickelung von Ammoniak, und diese Lösung giebt mit den Säuren einen weisslichen gallertartigen Niederschlag.

Imabibromisatin (Imabromisatinèse).

Das Bibromisatin, im Ueberschusse mit siedendem absolutem Alkohol zusammengebracht und mit einem Strome von Ammoniak behandelt, löst sich leicht auf. Beim Erkalten setzt sich ein aus röthlich-gelben mikroskopischen Blättchen gebildetes Pulver, später ein mehr rothes Pulver ab. Man darf demnach nicht zu lange warten, um den ersten Niederschlag abzuscheiden. Dieser entspricht nicht den unter gleichen Umständen erhaltenen Imesatin und Imechlorisatin, sondern dem Imasatin.

Die Wärme entwickelt daraus eine in Nadeln krystallisirte Substanz; Alkohol und Aether lösen nur Spuren davon auf; Salzsäure ist ohne Wirkung darauf; Kali löst ihn ohne Abscheidung von Ammoniak auf, und eine Säure, in die Auflösung gegossen, giebt einen gallertartigen weisslichen Niederschlag.

0,300 Gr. gaben:

0,344 Kohlensäure,
0,040 Wasser.

0,300 Gr. gaben 19 Cb.C. Stickstoff bei 15° u. 768 Mm. B.

		Ber.	Gef.
C_{16}	=	31,8	31,3
H_7	=	1,2	1,4
N_3	=	7,0	7,4
O_3			
Br_4,			

$$= C_{16}H_6Br_4N_2O_3Im.$$

Chlorophenissäure, Chlorindoptensäure und gechlorte Chlorindoptensäure.

In meiner Abhandlung über die Phenylreihe (s. die vorhergehende Abhandlung) habe ich auf die eigenthümlichen Beziehungen hingewiesen, welche zwischen dieser Reihe und der des Indigo's stattfinden, und ich habe auf die Analogie zwischen der Chlorophenissäure und der Chlorindoptensäure aufmerksam gemacht. Um die Identität der beiden Säuren zu constatiren, behandelte ich nach Erdmann's Methode in Alkohol suspendirtes Chlorisatin mit einem Chlorstrome.

Das gebildete Oel setzte gelbe Krystalle ab, welche die Gestalt gerader rhombischer Tafeln hatten. Diess war das Chloranil. Als das Oel der Destillation unterworfen wurde, gab es ein neues Oel und gegen das Ende der Operation grosse weisse, in Aether unlösliche Nadeln. Dieses letztere Product ist von Erdmann nicht angegeben worden *). Ich reinigte es durch Waschen mit Aether und Sublimation, habe es aber nicht analysirt.

Das destillirte Oel wurde mit einer Kalilösung behandelt; die bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit, durch Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, gab einen flockigen bräunlichen Niederschlag, der nicht reine gechlorte Chlorindoptensäure war. Um ihn zu reinigen, wandte ich folgende Methode an: Ich goss Ammoniak darauf und liess die Verbindung mit einer grossen Menge Wasser sieden, um den Ueberschuss des Alkali's zu verjagen. Nachdem sich eine ölige braune Substanz abgesetzt hatte, filtrirte ich, um sie abzuscheiden, und nach dem Erkalten setzten sich theils an der Oberfläche der Flüssigkeit, theils am Boden des Gefässes kleine Rosetten des Ammoniaksalzes der gechlorten

---

*) In meiner Abhandlung (d. J. XXII. 274) steht: „Nachdem der Alkohol (welcher zur Trennung des Chloranils gedient hat) übergegangen ist, entwickelt sich — ein flüchtiges krystallinisches Product, das sich bisweilen in langen Nadeln im Halse der Retorte anlegt" u. s. w. Es wäre sonderbar, wenn ich dieses Product nicht angegeben hätte, da gerade diese Nadeln den Körper darstellen, welchen ich *gechlortes Chlorindopten* genannt habe, und ich keine andere Methode kannte, ihn zu gewinnen, als die Destillation des sogenannten Oeles. E.

Chlorindoptensäure ab, welches in Wasser sehr wenig löslich ist. Die Mutterlauge setzte später lange Nadeln von chlorindoptensaurem Ammoniak ab.

Das gechlorte chlorindoptensaure Salz wurde in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt, welche einen Niederschlag von gechlorter Chlorindoptensäure gab. Da diese nicht vollkommen weiss war, wurde sie der Destillation unterworfen.

Auf diese Weise bereitet, gleicht die Säure so sehr der Chlorophenissäure, dass es schwer ist, sie davon zu unterscheiden. Sie ist etwas weniger schmelzbar, und ihr Ammoniaksalz ist sehr wenig löslich. Uebrigens besitzt sie denselben so charakteristischen Geruch und bildet mit allen Metallsalzen die nämlichen Niederschläge, darunter namentlich mit salpetersaurem Silber einen gelben, mit essigsaurem Kupferoxyd einen rothvioletten.

Der Analyse unterworfen, gab sie mir folgende Zahlen:

0,400 gaben:

0,410 Kohlensäure,

0,022 Wasser.

Diese Zahlen führen auf die Formel:

		Ber.	Gef.
C_{12}	=	27,07	27,8
Cl_{10}	=	66,50	—
H_2	=	0,37	0,6
O_2	=	6,06	—

Die gefundene Kohlenstoffmenge ist etwas zu gross, so dass meine Analyse sich mehr der von Erdmann angenommenen Formel als der meinigen nähert.

C_{12}	=	27,6
Cl_{10}	=	68,3
H_2	=	0,4
O	=	3,7.

Erdmann hat blos das Silbersalz analysirt, welches enthält:

		Ber.	Gef.	Ber. nach meiner Formel.		
C_{12}	=	19,7	19,8	C_{12}	=	19,3
Cl_{10}	=	48,5	46,8	Cl_{10}	=	47,5
AgO	=	31,8	33,4	O	=	2,2
				AgO	=	31,0.

Aber Erdmann hat eine kleine Menge Wasserstoff ge-

finden, woraus er natürlich vermuthete, dass seine gechlorte Chlorindoptensäure noch ein wenig Chlorindoptensäure enthielt.

Wenn diess der Fall war, so musste er etwas mehr Kohlenstoff und Silber und weniger Chlor finden, was mit seiner Analyse und meiner Formel übereinstimmt; aber wenn er, um seine Analyse, was das Silber anbetrifft, mit seiner Formel in Uebereinstimmung zu bringen, anzunehmen genöthigt ist, dass seine gechlorte Säure Chlorindoptensäure enthielt, so stimmt sie, dieser Hypothese zufolge, nicht mehr im Kohlenstoffgehalte überein, er hätte noch mehr Kohlenstoff finden müssen. Meine Analyse giebt einen kleinen Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff, und ich vermuthe, dass meine Säure ein wenig Chlorophenissäure enthielt. Die Analyse würde vollkommen mit folgender Formel übereinstimmen:

		Ber.
C_{12}	=	27,60
$Cl_{9}\,^{2}/_{3}$	=	65,80
$H_{2}\,^{1}/_{3}$	=	0,45
O_{2}	=	6,15.

Es giebt ein Mittel, diese Formel zu verificiren. Es müssen nach derselben 0,400 gechlorte Chlorindoptensäure 0,2632 Chlor enthalten, für welche 0,803 Silber erforderlich sind. Wenn dagegen die Formel ist $C_{12}Cl_{10}H_{2}O$, so müssen 0,400 Säure 0,2732 Chlor enthalten, für welche 0,834 Silber angewandt werden müssen. Ich wog 0,803 metallisches Silber einerseits und 0,834—0,803 oder 0,031 andrerseits, löste sie einzeln auf und goss die erste Auflösung zu 0,400 gechlorter Chlorindoptensäure, die mit Kalk geglüht und mit Salpetersäure behandelt worden war.

Die letzten Tropfen des Silbersalzes bewirkten noch eine leichte Trübung. Sodann wurde das Chlorsilber abfiltrirt und die Auflösung in zwei gleiche Theile getheilt. In den einen wurde eine gewisse Menge des 0,031 in Salpetersäure gelösten Silbers gegossen; es entstand kein Niederschlag. In den andern Theil wurden einige Tropfen Salzsäure gebracht, welche eine kaum merkliche Trübung hervorbrachten. Folglich war die Menge des Chlors mehr unter 65,8 als darüber.

Es ist auch zu bemerken, dass Erdmann 46,8 Chlor in seinem Silbersalze gefunden hat. Nach meiner Formel hätte

er 47,5, nach der seinigen 48,5 erhalten müssen. Die gechlorte Chlorindoptensäure muss also Chlorophenussäure genannt werden.

Phenylhydrat	$C_{12}H_{10}\ O + H_2O$,
Chlorophenessäure	$C_{12}H_6\ Cl_4\ O + H_2O$,
Chlorophenissäure	$C_{12}H_4\ Cl_6\ O + H_2O$,
Chlorophenussäure	$C_{12}\ Cl_{10}\ O + H_2O$.

Ich habe weiter angegeben, dass die rohe gechlorte Chlorindoptensäure mir bei der Behandlung mit Ammoniak nur ein Gemenge von chlorophenussaurem und chlorophenissaurem Salze gab. Letzteres, durch eine Säure zersetzt, bildete einen leichter schmelzbaren Niederschlag als die Chlorophenussäure. Bei Behandlung mit siedender Salpetersäure wandelte er sich in kurzer Zeit in eine krystallinische Substanz um, welche nach dem Waschen mit Aether alle Eigenschaften des Chlorophenyls besass *).

---

*) Meine Angaben über die Zusammensetzung der Chlorindoptensäure leiden an demselben Fehler wie die übrigen, in der ersten Abhandlung aufgeführten Resultate, theils wegen der Berechnung nach einem zu hohen Kohlenstoffatome, theils wegen des im Apparate zurückgebliebenen Sauerstoffes. Es liess sich voraussetzen, dass Hrn. Laurent's Formel für die Chlorophenissäure wirklich auch die der Chlorindoptensäure sein werde. Ich habe darüber einen neuen Versuch angestellt.

0,289 reine, unter der Luftpumpe getrocknete Chlorindoptensäure gaben:

0,388 Kohlensäure = 36,61 p.C. C,
0,044 Wasser = 1,68 — H,

ganz entsprechend der Formel der Chlorophenissäure:

$$C_{12}H_6Cl_6O_2,$$

welche fordert 36,6 C, 1,5 H.

An der wirklichen Identität beider Säuren kann bei der vollkommenen Uebereinstimmung aller von mir einer- und Hrn. Laurent andrerseits angegebenen Eigenschaften kein Zweifel sein.

Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dass meine Ansicht über die Natur des Chlorindoptens, welches ich für ein Gemenge von Chlorindoptensäure und Chlorindatmit erklärt habe, von Mehreren bezweifelt worden ist. Man glaubte vielmehr, annehmen zu müssen, dass das Chlorindopten durch Kali in Chlorindoptensäure und Chlorindatmit zerlegt werde. Ich habe Letzteres schon deshalb für unwahrscheinlich halten müssen, weil die Menge des Chlorindatmits so überaus klein gegen die der Chlorindoptensäure ist. Um indessen ganz gewiss zu sein, habe ich Chlorindopten mit doppelt-kohlensaurem

Nachschrift.

Zur bequemern Uebersicht stelle ich in Folgendem die Formeln, welche sich nunmehr für die von mir und Laurent untersuchten Indigoverbindungen ergeben, zusammen.

Indigblau	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_2$
Isatin	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4$
Isatinsäure (im Silbersalze)	$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_5$
Isatyd	$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_4$ (L.)
	$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_3$ (E.)
Chlorisatin (Chlorisatinase L.)	$C_{16}\ H_8\ N_2\ Cl_2\ O_4$
Chlorisatinsäure	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_5$
Bichlorisatin (Chlorisatinese L.)	$C_{16}\ H_6\ N_2\ Cl_4\ O_4$
Bichlorisatinsäure	$C_{16}\ H_8\ N_2\ Cl_4\ O_5$
Bromisatin (Bromisatinase L.)	$C_{16}\ H_8\ N_2\ Br_2\ O_4$
Bibromisatin (Bromisatinese L.)	$C_{16}\ H_6\ N_2\ Br_4\ O_4$
Bibromisatinsäure	$C_{16}\ H_8\ N_2\ Br_4\ O_5$
Sulfesatyd (Sulfisatin E.)	$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ S_2\ O_2$
Sulfasatyd	$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ S\ O_3$
Chlorisatyd (Chlorisathydase L.)	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_4$
Bichlorisatyd (Chlorisatydese L.)	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_4\ O_4$
Bromisatyd (Bromisatydase L.)	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Br_2\ O_4$
Bibromisatyd (Bromisatydese L.)	$C_{16}\ H_{10}\ 2Br_4\ O_4$
Indin *)	$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_2$
Indinsäure	$C_{16}\ H_{14}\ N_2\ O_3$
Hydrindin	$C_{16}\ H_{13}\ N_2\ O_{2,5}$
Nitrindin	$C_{16}\ H_8\ N_4\ O_7$
Chlorindin	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_2$

Kali destillirt und dabei dieselbe Trennung des Chlorindatmits und der Chlorindoptensäure erhalten, wie mit ätzendem Kali. Leider war die Menge des erhaltenen Chlorindatmits fast zu klein, um damit eine zuverlässige Analyse anstellen zu können. Ich erhielt von 0,145 Gr. 0,196 Kohlensäure = 37,22 C und 0,030 Wasser = 2,3 p.C. H, was der früher gefundenen Zusammensetzung nicht ganz entspricht. Ich sehe mich aber ausser Stande, weitere Versuche über die Zusammensezzung dieses seltenen Körpers anzustellen. Was die gechlorte Chlorindoptensäure anlangt, so schliesse ich mich ganz der Ansicht Hrn. Laurent's an und halte dieselbe für $C_{12}Cl_{10}O$, entsprechend der Zusammensetzung der Chlorindoptensäure. E.

*) Isomer mit dem weissen Indigo nach Dumas.

Bichlorindin	$C_{16}\ H_8\ N_2\ Cl_4\ O_2$
Bromindin	$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Br_2\ O_2$
Bibromindin	$C_{16}\ H_8\ N_2\ Br_4\ O_2$
Chlorhydrindinassäure (Chlorisatydsäure E.)	$C_{16}\ H_{13}\ N_2\ Cl_2\ O_{2,5}$
Bichlorisatydsäure (Chlorhydrindinsäure L.)	$C_{16}\ H_{11}\ N_2\ Cl_4\ O_{2½}$
Imesatin	$C_{16}\ H_{12}\ N_4\ O_2$
Imasatin	$C_{16}\ H_{11}\ N_3\ O_2$
Imasatinsäure	$C_{16}\ H_{12}\ N_2\ O_4$
Amasatin	$C_{16}\ H_{14}\ N_4\ O_2$
Imechlorisatin (Imechlorisatinase L.)	$C_{16}\ H_{10}\ N\ Cl_2\ O_2$
Imachlorisatin (Imachlorisatinase)	$C_{16}\ H_9\ N_3\ Cl_2\ O_2$
Imabromisatin (Imabromisatinase)	$C_{16}\ H_7\ N_3\ Br_4\ O_2$
Chloranil *)	$C_6\ Cl_4\ O_2$
Chloranilsäure	$C_6\ Cl_2\ O_3$
Chloranilsäurehydrat	$C_6\ Cl_2\ O_3 + H_2O$
Chloranilammon	$C_6\ Cl_2\ N_2\ H_6O_3$
Chloranilam	$C_{12}\ Cl_4\ N_2\ H_6O_6$
Chlorindoptensäure, identisch mit Chlorophenissäure L.	$C_{12}\ Cl_4\ H_6O_1$
Chlorophenissäurehydrat	———— $+ H_2O$
gechlorte Chlorindoptensäure (Chlorophenussäure)	$C_{12}\ Cl_{10}\ O$
Hydrat derselben	$C_{12}\ Cl_{10}\ O + H_2O.$

E.

LIV.
Ueber den Diamant.

Auszügliche Bemerkungen aus der unter der Presse befindl. Schrift: „*Beiträge zur Naturgeschichte des Diamants*" mitgetheilt vom Verf. Dr. A. PETZHOLDT.

(Nebst einer Kupfertafel.)

(Aus dem Capitel: „*Physikalische Eigenschaften des Diamants.*")

Der Strich des Diamants wird in allen mineralogischen Handbüchern als ein weisser bezeichnet, allein er ist ein grauer, grauschwarzer und schwarzer, und ich habe zur Feststellung

---

*) Durch neue Versuche bestätigt. E.

dieser Thatsache eine Reihe besonderer Versuche angestellt, deren Mittheilung mir erlaubt sei.

Bekanntlich wird Diamantenpulver, auch Diamantboord oder Diamantbort genannt, vielfältig zum Schleifen sehr harter Körper gebraucht und zu diesem Behufe in einem kleinen Stahlmörser (Diamantenmörser) durch höchst feines Pulvern des Diamants dargestellt. Dieses Pulver hat stets eine dunkelgraue bis schwarze Farbe, ist aber keineswegen reiner Diamant, sondern eine Mischung von Diamantenpulver und Stahlpulver, welches letztere durch Abnutzung des Stahlmörsers während der Behandlung des Diamants sich bildet und durch seine Beimengung die eigentliche Farbe des Diamantenpulvers nicht erkennen lässt. Durch Uebergiessen dieses Gemenges mit Salzsäure und längere Digestion desselben mit dieser Säure wird das Eisen des Stahles aufgelöst, und es können bei dem Diamantenpulver nur höchst geringe Spuren von Kohle zurückbleiben, welche ihrer Geringfügigkeit wegen nicht im Stande sind, zur dunkeln Farbe des Diamantenpulvers etwas beizutragen. Ich habe des Vergleiches wegen, um zu erfahren, ob der Kohlenstoff des Stahles, der nach Auflösung des Eisens bei dem Steinpulver zurückbleibt, diess Pulver zu färben vermöge, Versuche mit Rubin, Saphir und Topas angestellt, indem ja in Folge der bekannten grossen Härte dieser Mineralien zu erwarten stand, dass auch bei ihrer Verwandlung in Pulver sich Stahl vom Stahlmörser abnutzen und die erhaltenen Pulver färben würde. In der That gab jeder dieser Steine, im Diamantenmörser gepulvert, ein graues Pulver, welches seinem äussern Ansehen nach vom Diamantenpulver nicht unterschieden werden konnte; allein nach Behandlung mit Salzsäure wurde das Rubinpulver roth, das Saphirpulver zart blassblau (es wurde ein nicht sehr dunkelblau gefärbter Saphir zum Versuche verwandt) und das Topaspulver vollkommen weiss; bei keinem konnte man bemerken, dass die Kohle des Stahles zu färben im Stande war. Wenn ich demnach auf Grund der so eben mitgetheilten Versuche behaupte, dass Diamantenpulver niemals weiss aussehe, sondern dass seine Farbe ursprünglich eine dunkle, keineswegs aber eine durch dem Stahle angehörige Kohle hervorgebracht sei, so glaube ich, in dieser Beziehung kaum einen Widerspruch befürchten zu müssen.

Aber ich bin noch weiter gegangen. Da man nämlich leicht wird einwenden können, dass ja der Diamant härter als Rubin, Saphir und Topas sei, dass mithin bei der Pulverung des Diamants mehr Stahl abgenutzt, und bei nachheriger Behandlung mit Säure mehr Kohle zurückbleiben werde als bei den anderen Steinen, und dass dieses Mehr von Kohle bei dem Diamante wohl eine dunkle Farbe erzeugen könne, während das Weniger von Kohle bei Rubin u. s. w. nicht zu färben im Stande sei, so suchte ich die ursprünglich schwarze Farbe des Diamantenpulvers noch auf andere Art zu beweisen. Es wurde nämlich ein Diamant (Tafelstein) mittelst eines andern Diamants geritzt und der dadurch entstandene Strich durch das Mikroskop untersucht, wobei er schwarz erschien. Auf gleiche Weise wurden Topas, Bergkrystall, Glas u. s. w. geritzt und ebenfalls durch das Mikroskop untersucht. Auch diese Striche erschienen mehr oder weniger schwarz, vermöge der Lichtbrechung, welche durch die Ablenkung des Lichtes hervorgebracht wurde. Um diess zu vermeiden, liess ich über die geritzte Fläche, während ich sie durch das Mikroskop beobachtete, einen Tropfen Terpentinöl laufen, wobei sich denn ergab, dass der Strich am Diamante auch jetzt noch schwarz blieb, während die Striche an den anderen genannten Körpern farblos oder mit der ihnen je nach der Färbung des Steines zukommenden Farbe erschienen. Allerdings könnte man auch bei diesem Versuche einwenden, dass das durch Ritzung entstandene Diamantenpulver auch bei Anwendung des Terpentinöles immer noch aus dem oben angegebenen Grunde bei einer starken Vergrösserung schwarz erscheinen müsse, weil ja die lichtbrechende Eigenschaft des Diamants immer noch etwas grösser sei als die des Terpentinöles, während der Versuch nur dann schlagend und beweisend sei, wenn eine Flüssigkeit angewandt worden wäre, welche genau dasselbe lichtbrechende Vermögen besitze wie der Diamant. Daher, und um alle diese Einwürfe zu vermeiden, kam ich auf den Einfall, Diamant gegen Diamant längere Zeit zu reiben und das so dargestellte Pulver in Uhrgläsern aufzufangen und zu untersuchen. Das Pulver war manchmal dunkelgrau und bisweilen schwarz, und ich kann als Grund dieser Verschiedenartigkeit nur die Gewalt ansehen, welche bei dem Gegeneinanderreiben der Diamanten angewandt wurde, wie

denn auch die mikroskopische Untersuchung der verschiedenen Pulver lehrte, dass die einzelnen Stäubchen um so kleiner waren, je dunkler das Pulver aussah, von welchem sie genommen wurden. Die geriebenen Flächen der beiden weissen Diamanten sahen ziemlich dunkelgrau aus. Uebrigens findet man auch schon anderwärts die dunkle Farbe des Diamantenstaubes angemerkt, und es ist sonderbar, dass diese Erfahrungen, welche ja jeder Diamantenschleifer machen muss, noch keinen weitern Eingang in die gelehrte Welt gefunden haben.

(Aus dem Capitel: *„Chemische Eigenschaften des Diamants."*)

Die Bedingungen betreffend, unter welchen der Diamant verbrennt, so wird allgemein behauptet, er lasse sich nur in der atmosphärischen Luft mittelst des Brennspiegels oder im reinen Sauerstoffgas verbrennen und bedürfe zu seiner Entzündung einer sehr hohen Temperatur.

Allein es ist weder die eine noch die andere Behauptung wahr. Denn was das Erstere betrifft, dass er blos in der atmosphärischen Luft mittelst des Brennspiegels oder im reinen Sauerstoffgas verbrannt werden könne, so lehrt ein leicht anzustellender Versuch, dass man in sehr kurzer Zeit einen Diamant auf dem Platinbleche mittelst einer von unten her gegen dasselbe gerichteten Löthrohrspiritusflamme vollständig verbrennen kann. So führe ich hier nur zwei Versuche zum Beweise an. Ein 8 Mgr. schwerer Diamant wurde auf angegebene Weise 2 Minuten lang erhitzt; er hatte dabei, als er wieder gewogen wurde, 4 Mgr. an Gewicht verloren. Abermals 2 Minuten lang erhitzt, verminderte sich sein Gewicht auf 2 Mgr., nach abermals 2 Minuten wog er etwas weniger als 1 Mgr.; der Rest verschwand ohne Rückstand unter lebhaftem Aufglühen in wenigen Secunden. Ein anderer, 4 Mgr. schwerer Diamant, auf gleiche Weise, jedoch anhaltend, so dass er nicht wieder auf die Wage gelegt ward, behandelt, verschwand in 5 Minuten ebenfalls vollständig, wobei am Ende seiner Verbrennung dasselbe lebhafte Aufglühen bemerkt wurde, wie im ersten Falle. Ja selbst ohne Anwendung des Löthrohres, also bei geringerer Hitze, habe ich das Gewicht des Diamants sich vermindern sehen, obwohl das vollständige Verschwinden in diesem Falle seiner Langweiligkeit wegen nicht abgewartet

wurde. Was aber die Temperatur anlangt, bei welcher der Diamant sich entzündet und verbrennt, so ist eine sehr hohe Temperatur nur dann nothwendig, wenn ein ganzer Diamant verbrannt werden soll, während das durch Aneinanderreiben zweier Diamanten erhaltene schwarze Pulver mit grosser Leichtigkeit schon mittelst der Spirituslampe auf einem dünnen, stark rothglühenden Platinbleche zum vollständigen und augenblicklichen Verbrennen gebracht werden kann, wobei es eben so lebhaft aufglüht wie Kohlenpulver, wenn es auf Platinblech gestreut und verbrannt wird, wie ich mich durch mehrfache Versuche auf das Bestimmteste überzeugt habe. Dass hierbei, wenn der Versuch gelingen soll, das Pulver ausserordentlich fein sein müsse, braucht wohl kaum erwähnt zu werden, denn mit solchem Diamantenpulver, wie es durch Zerstossen des Diamants im Stahlmörser und nachherige Behandlung mit Salzsäure dargestellt worden war, hat es mir niemals gelingen wollen; es verbrannte allemal langsamer. Diess letztgenannte Pulver hatte aber auch lange keine so dunkle Farbe als das erstere, und ich erwähnte schon oben, dass das Mikroskop als Grund dieser Erscheinung die grössere Zartheit des durch unmittelbares Aneinanderreiben der Diamanten erhaltenen Pulvers erkennen liess, indem die einzelnen Stäubchen auf dem Mikrometertäfelchen von unmessbarer Kleinheit erschienen.

(Aus dem Capitel: „*Beimengungen des Diamants.*")

Es finden sich bei sorgsamer Untersuchung der Diamanten gar viele, welche, mögen sie nun irgend wie gefärbt oder völlig farblos sein, kleinere oder grössere verschieden gefärbte Flecke, Puncte und moosförmige Zeichnungen in grösserer oder geringerer Anzahl, oder auch wohl nur einzeln, in ihrem Innern wahrnehmen lassen. Diese Erscheinungen sollen hier ausführlicher abgehandelt werden, wobei ich gleich im voraus bemerke, dass man sich durch im Innern des Diamants vorhandene Risse und Sprünge (auch Federn genannt) nicht täuschen lassen dürfe.

Diese Flecke, Puncte und moosförmigen Zeichnungen besitzen nun, soweit ich dieselben an einer nicht unbedeutenden Anzahl von Diamanten zu beobachten Gelegenheit hatte, eine Farbe, welche vom Gelben durch Braun in's Schwarze über-

gehört, und zwar so, dass nicht selten eine solche Schattirung an einem und demselben Flecke schon mit blossem Auge erkannt werden konnte, während andere nur gelb, oder nur braun, oder nur schwarz erschienen. Alle zeigen einen scharfen und wohl begrenzten Umriss, obwohl dieser Umstand in den meisten Fällen nur bei starker Vergrösserung zu Gesicht kommt, während man mit dem blossen Auge oder bei schwacher Vergrösserung sehr oft wähnt, sie seien verwischt und verschwimmen allmählig mit der übrigen Masse des Diamants. Es steht demnach vor Allem die Thatsache fest, dass ich diese Flecke, Puncte u. s. w. allemal als wohlbegrenzte, in sich abgeschlossene und von dem Diamante nur umhüllte Körper zu unterscheiden vermochte.

Ihre Grösse ist ebenfalls verschieden; selten jedoch sah ich sie grösser als 0,1 Pariser Zoll, gewöhnlich waren sie viel kleiner und erschienen dem unbewaffneten Auge blos als Staub, der um desswillen mittelst des Mikrometer-Glastäfelchens, so lange er noch im Diamante steckte, nicht zu messen war, weil die Dicke der Diamanten, auch wenn dieselben sehr klein waren, dennoch bewirkte, dass man bei der nothwendigen starken Vergrösserung den zu messenden Körper mit den als Maass dienenden zarten Linien des Mikrometers nicht gleichzeitig zu Gesicht bekam.

Die Form dieser Flecke, Puncte u. s. w. anlangend, so erscheinen sie als Schuppen, Blätter, Splitter von wechselnder Dicke, bisweilen aber auch als derbere, rundliche oder sonst wie unregelmässig gestaltete Körper; niemals habe ich an ihnen regelmässige Gestaltungen oder wohl gar krystallinische Bildungen wahrgenommen.

Was nun endlich die weitere physikalische Beschaffenheit, so wie die chemische Zusammensetzung dieser Flecke und Puncte betrifft, so bin ich durch ein seltenes Ereigniss in den Stand gesetzt worden, auch darüber das Nähere zu berichten.

Während nämlich die genannten fremdartigen Beimengungen des Diamants, so lange sie noch von demselben umschlossen sind, mittelst des Mikroskops nur unvollständig untersucht werden können, so glückte es mir, eine ziemlich grosse Anzahl solcher Körper frei und isolirt zur fernern physikalischen und chemischen Untersuchung zu erhalten, wovon das verläu-

ige Resultat schon vor einigen Monaten (in dies. Journ. 1844, Bd. II, S. 475 ff.) von mir niedergelegt worden ist.

Es sei erlaubt, zur Beseitigung mehrerer Einwendungen, die mir in Folge der oben angeführten vorläufigen Mittheilung schon gemacht werden sind oder noch gemacht werden könnten, Einiges vorauszuschicken.

Es verbrannten nämlich Erdmann und Marchand Behufs der Feststellung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes 5,6344 Gr. = 27½ Karat Diamanten in reinem Sauerstoffgas. Die von ihnen angewandten Diamanten bestanden in geschliffenen, in irgend einer Art beschädigten Steinen, welche sie wohlfeiler erhalten konnten als rohe Diamanten. Die meisten derselben waren etwas gelblich oder rauchgrau gefärbt, einzelne Exemplare auch wohl durch feine Sprünge getrübt. Diese Diamanten wurden in 5 verschiedenen Partien auf Platinunterlagen in Porcellanröhren verbrannt, und jedes Mal erhielten diese Chemiker auf der Platinunterlage einen kleinen Rückstand, welchen sie „*Asche*" nannten und der (beiläufig bemerkt) noch nicht den 800sten Theil der sämmtlichen verbrannten Diamanten seinem Gewicht nach betrug, indem er 0,0072 Gr. wog. Sie berichteten ferner, dass diese Aschenreste aus einer röthlichen Substanz bestanden, deren Theile bisweilen eine glänzende Oberfläche zeigten, so, als ob sie bereits gebildet in den Rissen des verbrannten Minerals eingeschlossen gewesen wären, und endlich wurden mir dieselben zur weitern Untersuchung überlassen.

Zuerst nun ist zu erweisen, dass die mir übergebene Substanz wirklich den verbrannten Diamanten angehörte, und dass es nicht etwas Fremdartiges, während oder nach der Verbrennung Hinzugekommenes gewesen sei. Dass mir aber Erdmann sicher nichts Anderes als den nach der Verbrennung der Diamanten verbliebenen Rückstand eingehändigt habe, glaube ich, und dass es nichts Fremdartiges und zufällig Hinzugekommenes war, muss Jeder glauben, der die Wichtigkeit des Versuches, den Gang der Operation selbst und die Genauigkeit der genannten Chemiker kennt, wozu noch kommt, dass gar kein Grund vorlag, diesen Rückstand geflissentlich zu verunreinigen. Den schlagendsten Beweis liefert jedoch der Umstand, dass ich bei der spätern und vergleichenden Untersuchung noch ganzer und unverbrannter Diamanten genau eben solche Körper in

ihnen liegen und die schon oben erwähnten Flecke, Puncte u. s. w. veranlassen sah. Eben so wenig aber darf behauptet werden, dass es unverbrannte Diamantstückchen gewesen sein könnten, welche in Folge einer unvollkommenen Verbrennung zurückgeblieben; ein solcher Einwurf wird theils durch die ganze Art und Weise der von Erdmann beschriebenen Verbrennungsmethode, theils aber auch durch meine damit angestellte Untersuchung abgewiesen, indem sie als durch Spuren von Eisen gefärbte Quarzsplitter erkannt wurden *), wodurch zugleich erklärt wird, warum sie, trotz der vollkommenen Verbrennung der eigentlichen Diamantsubstanz, dennoch weder mitverbrannt noch geschmolzen waren.

Die genauere, mit dem Mikroskope vorgenommene Untersuchung dieser isolirten Diamantenflecke und Puncte (so kann man ja doch diese Aschenreste nennen) ergab aber Folgendes.

Man erkannte zuerst an ihnen dieselbe Verschiedenheit der Färbung (weiss, gelb und schwarz), der Grösse (von 0,1 bis 0,002 Pariser Zoll) und der Form (Schuppen, Blätter, Splitter, unregelmässig gestaltete Massen), wie solche schon oben bei den im Diamante noch eingeschlossenen Flecken angegeben wurde; allein man bemerkte zugleich, dass die meisten ziemlich stark glänzten, am stärksten einige schwarze undurchsichtige, während nur wenige eine matte Oberfläche zeigten. Als ich mich nun bei stärkerer Vergrösserung und bei durchfallendem Lichte nach inneren Structurverhältnissen umsah, so vermisste ich sie aus begreiflichen Gründen an den vollkommen undurchsichtigen und schwarzen Körpern, während die durchsichtigen bald körnig, bald streifig, wie gefaltet, erschienen. Hin und wieder lagen schwarze Massen, wie Körner und Klumpen, in der Substanz der durchsichtigen Splitter und Blätter zerstreut und gaben dem Ganzen ein braunes Ansehen, wenn man sie ohne Mikroskop betrachtete. Der vor Allem wichtigste Umstand war jedoch unstreitig der, dass an nicht wenigen solcher Körper ein feines schwarzes oder dunkelbraunes Netzwerk mit sechsseitigen Maschen, bisweilen mehrfach über einander lie-

*) Vgl. meine Abhandlung: *Ueber die bei der Verbrennung des Diamants zurückbleibende Asche.* Dies. Journ. 1841. II. 477.

gend, genau wie man es bei der mikroskopischen Untersuchung des Pflanzenparenchyms zu sehen gewohnt ist, nicht zu verkennen war. Nicht selten erschien es in einem der Auflösung nahen oder darin begriffenen Zustande, so dass einzelne Theile dieses Netzwerkes anfingen, durch Ineinanderfliessen zu verschwimmen und undeutlich zu werden, während es an denselben Stücken in einiger Entfernung davon noch sehr deutlich erhalten war. Da ich beinahe die Hälfte der mir überlassenen Diamantasche nach deren Untersuchung an Erdmann wieder zurückgesandt hatte, so konnten auch Andere nach mir mikroskopische Beobachtungen damit anstellen und die Resultate meiner in diesem Journal vorläufig mitgetheilten Erfahrungen entweder bestätigen, oder erweitern, oder als irrig nachweisen. Diess ist denn auch geschehen. Es haben nach mir Andere die bei meiner Untersuchung übrig gebliebene Asche gleichfalls mit dem Mikroskope untersucht, und es wurde mir die briefliche Mittheilung, dass man nicht nur Pflanzenzellgewebe, wie ich, sondern auch Spiralgefässe daran entdeckt hätte, wie ich nicht aufzufinden vermochte, wobei erwähnt wurde, dass man solche Erscheinungen an einigen schwarzen und undurchsichtigen Körpern bei auffallendem Lichte gesehen hätte, während ich ausdrücklich in meiner vorigen Abhandlung ausgesprochen hatte, dass ich an den schwarzen und undurchsichtigen Körpern nichts zu beobachten vermochte. In Folge einer anderweitig angestellten Untersuchung erwies sich, dass diesen Aschenresten, vermuthlich während ich einen Theil derselben, Behufs ihrer chemischen Untersuchung, mit dem Löthrohre auf der Holzkohle behandelte, einige Kohlenstäubchen beigemengt worden waren, und dass die von anderen Beobachtern an einigen schwarzen vermeintlichen Diamantenresten erkannten Zellgewebe und Spiralgefässe solchen Holzkohlenstückchen angehört hatten.

Gleichzeitig mit dieser Nachricht schrieb man mir aber auch, dass man unter den noch vorhandenen Aschenresten dieselben Stücke gefunden zu haben glaube, welche ich näher untersucht hätte, dass man bei dem schönsten Sonnenscheine im auffallenden Lichte beobachtet habe, sich jedoch nicht überzeugen konnte, dass das, was man sah, wirklich vegetabilischen Ursprunges gewesen sei. Man halte die von mir als zellenartig bezeichnete Bildung nicht für pflanzlich, sondern für eine

Kruste, die nur nach solchen Richtungen geborsten sei, dass dadurch fünf- bis sechseckige Flächen entstanden. Offenbar liege diese Kruste über einem andern Körper.

Obgleich ich einige Aschentheile zu einer spätern genauern Untersuchung aufbewahrt und nicht wieder zurückgeschickt hatte, so waren es doch vorzüglich solche, welche jenes zellige Gewebe recht gut zeigten, und ich vermochte weder an ihnen, noch an einigen dunkelbraunen und schwarzen solche fünf- bis sechseckige Flächen zu erkennen, wie diess in Leipzig geschehen war. Zur Vervollständigung meines hier zu gebenden Berichtes erbat ich mir daher den Rest der Asche nochmals und untersuchte ihn auf's Neue, wobei ich unter Mitanwendung eines Sammelglases zur stärkern Beleuchtung des Objectes auch bei auffallendem Lichte beobachtete und Folgendes fand.

Nachdem zuvörderst die ganze Masse auf einem Platinbleche geglüht worden war, um sicher zu sein, dass ich nicht ebenfalls durch zufällig hinzugekommene Kohle getäuscht würde, so bemerkte ich allerdings an einigen besonders dunkel gefärbten Körpern, während ich sie bei auffallendem Lichte untersuchte, eine gleiche Erscheinung, wie mir von Leipzig aus mitgetheilt worden war. Die dunkelbraune Substanz dieser Körper erschien mir in einer Art zerklüftet und zerrissen, wie man so etwas ganz ähnlich bei dem thonigen Schlamme einer ausgetrockneten Pfütze, bei dem Eintrocknen von Kieselerdehydrat auf einem Filter und bei hundert anderen austrocknenden Dingen täglich sehen kann, indem sich durch Zusammenziehung der austrocknenden Masse mehr oder weniger tief eindringende Risse und Spalten erzeugen, welche die Begrenzung von unregelmässigen, drei-, vier-, fünf-, sechs- und mehrseitigen Prismen bilden. Von dem Vorhandensein einer Kruste jedoch, welche durch fünf- bis sechseckige Flächen (die Oberflächen der beschriebenen Prismen) gebildet werde und über einem andern Körper liege, konnte ich mich nicht überzeugen und muss ebenfalls behaupten, dass es Niemandem ernstlich in den Sinn kommen kann, solche Gebilde für pflanzlichen Ursprunges oder gar für Zellgewebe auszugeben.

Was aber einige andere, namentlich einige hellbraun gefärbte Körper, welche sich gleichfalls unter dieser neuerdings

mir übersandten Asche befanden, anlangte, so liessen sie auch bei abermaliger Besichtigung durch das Mikroskop zellenartige Bildung nicht verkennen, obwohl zugegeben werden muss, dass sie fast alle solche Splitter waren, an denen das Netzwerk der Zellen sich in einem Zustande der grössern oder geringern Auflösung befindet, wie schon weiter oben von mir angegeben worden ist. Bei den meisten derselben musste man, um sich eine klare Vorstellung von dem zu machen, was wirklich zu sehen war, die Analogie zu Hülfe nehmen, d. h. man musste einige deutliche Zellen aufsuchen und dann beobachten, wie sie nach und nach undeutlicher wurden, wie sie sich endlich immer mehr und mehr durch Verwaschung der Umrisse verloren und endlich ganz zu einer unregelmässigen Masse zusammenflossen, um eine vollständige Ansicht über diese ganze Angelegenheit zu gewinnen. Ich darf wohl hoffen, dass naturgetreue Abbildungen einiger solcher Diamantenreste, welche Zellgewebe vorzugsweise gut erhalten zeigen, wesentlich dazu beitragen werden, dass auch Andere entweder in der noch vorhandenen Diamantenasche, welche sich jetzt wieder in Erdmann's Händen befindet, oder in den Flecken noch unzerstörter Diamanten Zellgewebe auffinden und erkennen mögen. Auf der beigegebenen Kupfertafel findet man daher 3 Splitter, von denen Fig. 1 und 2 der Diamantenasche Erdmann's angehörten und gleich bei meiner ersten Untersuchung dieser Gegenstände entnommen waren, während Fig. 3 einen Splitter vorstellt, wie er in einem noch unzerstörten kleinen nelkenbraunen Diamante *) unter dem Mikroskope zu erkennen ist, während er dem unbewaffneten Auge nur als eine leichte Trübung erscheint.

Die Zeichnungen von Fig. 2 und 3 wurden mittelst des Sonnenmikroskops daguerrotypirt und dann erst in Kupfer gestochen, während Fig. 1, welche wegen ihrer ausserordentlichen Kleinheit im Sonnenmikroskope kein scharfes Bild gab, aus freier Hand durch ein gewöhnliches zusammengesetztes Mikroskop gezeichnet wurde. Alle 3 Zeichnungen stellen demnach das Bild dieser Splitter in einem sehr vergrösserten Maassstabe so dar,

---

*) Dieser Diamant befindet sich in der hiesigen königl. Mineraliensammlung und ist unter No. 22 im Kataloge eingetragen.

wie es sich beim *durchfallenden* Lichte präsentirt, wobei ich ausdrücklich bemerke, dass sich bei der Betrachtung dieser Gegenstände im *auffallenden* Lichte nichts weiter verändert als die Farbe; denn was im ersten Falle dunkelbraun erscheint, kommt jetzt mit heller rothbrauner Farbe zum Vorschein, und die im ersten Falle helle und durchsichtige Quarzmasse der Splitter wird im zweiten Falle eine undurchsichtige und schwarze. Die Form der Zellen bleibt in beiden Fällen unveränderlich dieselbe. Fig. 3 jedoch konnte wegen der Dicke des Diamants und weil der Splitter mitten darin liegt, nur bei durchfallendem Lichte untersucht und gezeichnet werden.

Fig. 1. Man sieht hier sehr deutlich regelmässiges und unregelmässiges Zellgewebe, dessen Zellen verschiedene Grösse besitzen. Einige dieser Zellen haben das Ansehen, als wären sie hohl, weil der Raum, den sie umschliessen, das weisse Papier durchscheinen lässt; allein das ist blos Täuschung, denn auch sie sind mit Quarzmasse, obwohl mit vollkommen durchsichtiger, erfüllt. Die Mehrzahl derselben wird jedoch von mehr oder weniger intensiv gefärbter Quarzmasse ausgefüllt und umgeben, so dass sie hin und wieder kaum zu erkennen sind. Die Scharfkantigkeit im Conture des ganzen Splitters wird nicht befremden, wenn ich erinnere, dass er blos das Bruchstück eines grössern Splitters war, zu dem auch Fig. 2 ursprünglich gehörte, und wenn die Zellen bei Fig. 1 grösser erscheinen als bei Fig. 2, so liegt der Grund in der stärkern Vergrösserung, weil der natürliche Durchmesser von Fig. 1 nur 0,004 Par. Zoll, der von Fig. 2 dagegen 0,017 P. Z. betrug.

Fig. 2. Ein Bruchstück desselben Splitters, zu welchem auch Fig. 1 gehörte. Es herrscht hier die Quarzmasse bedeutend vor, und an dem eingeschlossenen Zellgewebe kann man recht gut die Modificationen studiren, in denen es an verschiedenen anderen Splittern von mir beobachtet worden ist. Man sieht nämlich regelmässiges und gut erhaltenes Zellgewebe in unregelmässiges und durch Auflösung theilweise zerstörtes übergehen. Solch zerstörtes Zellgewebe kann namentlich an der äussersten, links gelegenen Partie gut wahrgenommen werden. Auch sind die in der Mitte des Splitters liegenden isolirten kleinen Zellgewebreste nicht zu übersehen.

Fig. 3. Ein noch im Diamante eingeschlossener Quarz-

splitter mit stark in Auflösung begriffenem Zellgewebe. Die ganze Masse des Splitters, der übrigens von ungleicher Dicke ist, ist nicht farblos, wie die in Fig. 1 und Fig. 2 abgebildeten, sondern zeigt eine braune Farbe; auch sind die Zellen von grösserem Durchmesser gewesen als die von Fig. 1 und Fig. 2, indem man bedenken muss, dass dieser Splitter am wenigsten vergrössert worden ist, da sein natürlicher Längendurchmesser 0,020 Par. Zoll beträgt.

(Aus dem Capitel: *„Bildung des Diamants.“*)

Am Dochte schlecht brennender Talglichte habe ich die bekannten Anhäufungen von kohlenstoffreicher Materie (Russ), die gewöhnlich kugelige oder halbkugelige gestielte Formen bilden, einige Male deutliche Octaëderform annehmen sehen, und ich glaube, dass diese Erscheinung schon längst auch von Anderen beobachtet worden sein muss, weil ich mir nur dadurch das unter dem Volke bekannte Sprüchwort: *„es brennt mir ein Brief zu“* erklären kann, indem die Ansicht eines Octaëders wohl einige Aehnlichkeit mit dem Kreuzcouverte eines Briefes hat. Ich habe sogar ein solches, ziemlich gut ausgebildetes Octaëder längere Zeit hindurch aufbewahrt und bei Vorlesungen vorgezeigt, allein es ist endlich zerbrochen, wobei sich denn fand, dass sich die Bruchstücke bedeutend härter anfühlen liessen als gewöhnlicher Russ, obwohl man sie immer noch recht gut zwischen den Fingern zerreiben konnte.

LV.

Zur Geschichte der Bleiverbindungen.

Von

J. PELOUZE.

(Compt. rend. T. XIII. p. 1051.)

Wenn das Oxamid und das Allantoïn unter Vermittelung der Alkalien auf die Elemente des Wassers wirken, so verwandeln sie sich theils in Oxalsäure, theils in Ammoniak. Nach Dumas ist das erstere, welches er entdeckt hat, aus zwei zu-

sammengesetzten Radicalen gebildet, nämlich einestheils aus Kohlenoxyd C_2O_2 und anderntheils aus Amid N_2H_4.

Liebig und Wöhler, welche uns die künstliche Darstellung des Allantoïns kennen gelehrt, haben nicht erwähnt, welche Formel ihnen die wahrscheinlichste sei; es ist jedoch einleuchtend, dass die Zusammensetzung $C_4H_6N_4O_3$ nicht erlaubt anzunehmen, dass das Kohlenoxyd und Amid darin fertig gebildet, wie in dem Oxamid, enthalten sei.

Diese Beobachtung stimmt nicht mit den von den Chemikern allgemein angenommenen Ansichten über die Constitution der Amide, besonders aber des Oxamids, ich habe daher über letzteres einige Versuche angestellt, vorzüglich in der Absicht, es, wenn man ihm Wasser entzogen hat, mit Metalloxyden zu vereinigen, wie es Liebig und Wöhler beim Allantoïn gelungen ist. Hätte man das Oxamid bei seiner Vereinigung mit den Basen auf einen Wasserverlust geprüft, so würde diese Wasserentziehung schon hinreichend gewesen sein, um zu zeigen, dass es weder Kohlenoxyd noch Amid enthalte, weil, so wie wir es im freien Zustande kennen, das Oxamid nur aus diesen zwei binären Verbindungen zusammengesetzt sich betrachten lässt. Ich versuchte, es mit Silberoxyd und mit Bleioxyd zu verbinden, es gelang mir aber nicht. Unter diesen Umständen erhält man über die Amide keine neue Aufklärung, im Laufe dieser Versuche habe ich jedoch einige neue Resultate bekommen, welche den Hauptgegenstand meiner Abhandlung ausmachen.

Eine siedende Auflösung von Oxamid wird weder durch salpetersaures noch durch essigsaures Bleioxyd verändert; setzt man aber zu dem einen oder andern dieser Salze etwas Ammoniak, so sieht man sehr bald einen starken Niederschlag kleiner weisser glänzender und sich zart anfühlender Krystallflitter entstehen, welche aus 90,5 Bleioxyd und 9,5 wasserfreier Oxalsäure bestehen. Diess ist ein neuer Sättigungsgrad der Oxalsäure, ein dreibasisch - oxalsaures Bleioxyd $= 3PbO, C_2O_3$, in welchem der Sauerstoff der Base gleich dem der Säure ist und welches mithin der krystallisirten Oxalsäure entspricht.

Die Zersetzung des Oxamids in Oxalsäure und Ammoniak ohne Zweifel auf der Unlöslichkeit des neuen Salzes beruhend,

entsteht viel schneller hierdurch als durch die Alkalien und wässrigen Säuren.

Das dreibasische oxalsaure Bleioxyd bildet sich auch, wenn man zu einer Auflösung von dreifach-essigsaurem Bleioxyd oxalsaures Ammoniak setzt; in diesem Falle erscheint es jedoch als ein unkrystallinisches glanzloses Pulver.

Dieses auf die eine oder andere Weise dargestellte Salz absorbirt Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft und verwandelt sich zuletzt in ein Gemenge von kohlensaurem und neutralem oxalsaurem Bleioxyd.

Die Essigsäure entzieht ihm mit Leichtigkeit die überschüssige Base.

Das salpetersaure Bleioxyd verhält sich eben so; damit erhitzt, verwandelt es sich schnell in das neutrale oxalsaure Salz, während dieses nun basisch wird. Wenn man indessen das Oxamid, anstatt es auf das ammoniakalische salpetersaure Bleioxyd, bei Gegenwart einer grossen Menge Wassers, wirken zu lassen, mit einer concentrirten Flüssigkeit behandelt, so sieht man selbst während des Siedens glänzende und körnige Krystalle sich absetzen, welche, auf ein Filter genommen, mit kaltem Wasser ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet, aus einer Verbindung von dreifach-oxalsaurem Bleioxyd mit neutralem salpetersaurem Bleioxyd bestehen. Dieses Salz hat die Formel:

$$3PbO, C_2O_3 + 3PbO\ N_2O_5H_2O.$$

Dieselben in der siedenden Flüssigkeit entstandenen Krystalle verwandeln sich nach und nach, wenn sie neutrales salpetersaures Bleioxyd enthalten, in ein anderes Doppelsalz, das eine Verbindung von oxalsaurem und salpetersaurem Bleioxyd ist und folgende Formel hat *):

$$PbO\ C_2O_3 + PbO\ N_2O_5\ 2H_2O.$$

Es lässt sich demnach annehmen, dass die oben erwähnten Doppelsalze sich unmittelbar durch die Berührung des neutralen und des dreifach-oxalsauren Bleioxyds mit dem salpetersauren bilden, unter der Bedingung, dass die Flüssigkeit hinreichend concentrirt ist. Diess findet auch in der That statt.

*) Ueber diese Verbindung des salpetersauren Bleioxyds mit dem oxalsauren s. Dujardin, d. Journ. XV. 308.

Setzt man das dreifach-oxalsaure Bleioxyd zu einer siedenden Flüssigkeit, welche aus 1 Th. salpetersaurem Bleioxyd und 2 Th. Wasser besteht, so verwandelt es sich in glänzende weisse körnige Krystalle, welche nichts Anderes als das erste Doppelsalz sind, aus einer Verbindung von dreifach-oxalsaurem mit salpetersaurem Bleioxyd bestehend.

Diese Krystalle werden durch längeres Sieden zerstört und in neutrales oxalsaures und salpetersaures Bleioxyd verwandelt $= PbO\,C_2O_3 + PbO\,N_2O_5, 2H_2O$.

Wird die Mutterlauge heiss abfiltrirt, so setzen sich beim Erkalten derselben sehr schöne Krystalle von dem Monohydrate des zweifach-basischen salpetersauren Bleioxyds daraus ab.

Dessenungeachtet besteht das einfachste Mittel, das letztere dieser Doppelsalze darzustellen, darin, dass man eins auf das andere dieser beiden neutralen Salze wirken lässt.

Das neutrale oxalsaure und salpetersaure Bleioxyd krystallisirt in glänzenden sechsseitigen Säulen, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, sich aber darin langsam zersetzen, indem sich das salpetersaure Bleioxyd auflöst und das neutrale oxalsaure ungelöst zurückbleibt. Siedendes Wasser zerstört dieses Salz mit grosser Heftigkeit. Erhitzt, verliert es sein Wasser und entwickelt bald darauf rothe Dämpfe, gemischt mit Kohlensäure.

Das Monohydrat des zweibasischen salpetersauren Bleioxyds. — Das zweibasische salpetersaure Bleioxyd ist schon seit langer Zeit bekannt, aber nur im wasserfreien Zustande. **Péligot** hat gezeigt, dass es mit 1 At. Wasser verbunden erhalten werden kann.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, viel leichter aber in heissem, woraus es beim Erkalten desselben mit Leichtigkeit krystallisirt. Die Kohlensäure zersetzt es und führt es in den neutralen Zustand wieder zurück.

Im luftleeren Raume getrocknet und dann bis 100° erhitzt, verliert es auch nicht die geringste Spur Wasser. Diess geschieht erst bei einer weit höhern Temperatur, zwischen 160 und 190°, wobei es sein Krystallisationswasser verliert; überdiess findet diese Wasserentziehung mit einer ausserordentlichen Langsamkeit statt. Bei 200° wird das Salz gelb und entwikkelt rothe Dämpfe. Bei der Rothglühhitze wird es vollständig

zerstört und hinterlässt 78 p. C. Bleioxyd. Es gab bei der Analyse 3,1 Wasser und 19 Salpetersäure. Es hat demnach die Formel:

$$2PbO, N_2O_5, H_2O.$$

Dieses Salz bildet sich bei vielen Gelegenheiten, aber keine verdient mehr Aufmerksamkeit als die nächstfolgende.

Wenn man ein Gemenge von Bleiweiss, salpetersaurem Bleioxyd und Wasser gelinde erhitzt, so braust die Masse sehr stark auf. Es entwickelt sich Kohlensäure in einer solchen Menge und mit einer Heftigkeit, dass man glaubt, es sei freie Salpetersäure in der Flüssigkeit. Diese, heiss filtrirt und erkalten gelassen, setzt eine beträchtliche Menge von dem Monohydrat des zweibasischen salpetersauren Bleioxyds ab.

Die Menge der Basis in diesem Bleisalze nimmt durchaus nicht bei einem Ueberschusse an Bleiweiss zu. Ich habe mich davon durch die Prüfung dieses Salzes und durch die Nichtwirkung des zweibasischen salpetersauren Bleioxyds auf das kohlensaure überzeugt.

Unter gleichen Umständen ist auch, wie das salpetersaure Bleioxyd, das neutrale essigsaure ohne Wirkung; es entwickelt sich keine Kohlensäure aus dem Bleiweiss und es bleibt unangegriffen.

Wird das dreifach-oxalsaure Bleioxyd mit vielem Wasser und mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Bleioxyd gekocht, so verwandelt es sich in neutrales oxalsaures und das neutrale salpetersaure in zweibasisches salpetersaures Bleioxydhydrat.

Wenn man andrerseits eine Auflösung von dreifach-essigsaurem Bleioxyd mit einem Ueberschusse von neutralem oxalsaurem kocht, so trübt sich die filtrirte Flüssigkeit nicht mehr durch die Kohlensäure, ein Umstand, welcher zeigt, dass das erste Salz ⅔ seiner Base an das letztere abgetreten hat.

Bleisuboxyd. — Dulong hat angegeben, dass man beim Zersetzen des oxalsauren Bleioxyds durch die Wärme ein schwarzes unkrystallinisches Pulver erhält, welches er als ein neues, weniger Sauerstoff enthaltendes Oxyd als das Bleioxyd oder die Glätte betrachtet. Boussingault *) wiederholte die Versuche Dulong's, verfolgte sie und kam zu denselben

---

*) Dies. Journ. II. 162.

Resultaten wie er. Der grösste Theil der Chemiker tritt gegen diese Ansicht auf, indem sie diese Frage als noch unentschieden betrachten. Einige selbst, und vorzüglich Winkelblech *), läugnen die Existenz eines Bleisuboxyds ganz und halten es entweder für ein mechanisches Gemenge von Blei mit Bleioxyd, oder ein solches in schwankenden Atomenverhältnissen. Forscht man nach der Ursache dieser Verschiedenartigkeit der Ansichten, so glaube ich, der Verschiedenheit der Producte selbst es zuschreiben zu müssen, welche das oxalsaure Bleioxyd giebt, wenn seine Zersetzung durch die Wärme bei nicht gleichen Temperaturen geschehen ist. Die Resultate, zu welchen ich gelangt bin, bestärken mich in diesem Gedanken.

Ich habe bei der Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds dieselben Vorsichtsmaassregeln angewandt, welche ich im Jahre 1833 bei Gelegenheit der Brenzproducte der Gerbsäure bekannt machte **), und das Resultat war eben so, wie ich es vermuthete.

Erhitzt man das oxalsaure Bleioxyd in einer in ein Oelbad gestellten Retorte, so treten bei einer Temperatur von ungefähr 300° die Zeichen der Zersetzung ein. Von nun an muss die Temperatur so viel wie möglich stationär erhalten werden.

Sehr langsam entwickeln sich Gasarten. Sie bestehen in kohlensaurem und Kohlenoxydgas. Man fängt sie während des ganzen Versuches, der ziemlich lange dauert, auf und untersucht sie. Sie stehen stets in dem genauen Verhältnisse von 75:25 oder von 3:1 zu einander. Nur zuletzt, wenn man den Versuch beendigt, ist es nothwendig, die Temperatur ein wenig zu erhöhen, wobei das Verhältniss der Kohlensäure etwas zunimmt.

Dasselbe Verhältniss von 3:1 zwischen dem kohlensauren und dem Kohlenoxydgase giebt auch die Berechnung, wenn man annimmt, dass der Rückstand in der Retorte ein Suboxyd ist, nach der Formel Pb_2O, oder ein mechanisches Gemenge von Blei mit Bleioxyd.

In der That geben $2(PbO, C_2O_3) = Pb_2O$ oder $Pb + PbO + C_4O_7$, welche sich verwandeln in $C_3O_6 = 6$ Vol. Kohlensäure, und $CO = 2$ Vol. Kohlenoxyd.

*) Dies. Journ. X. 227.

**) Ebend. II. 301.

Erhitzt man das in der Retorte enthaltene oxalsaure Bleioxyd unmittelbar über Kohlen oder über einer Spirituslampe, so wie es Dulong, Boussingault und Winkelblech gemacht haben, so ist man nicht mehr Herr der Temperatur und die Gase variiren fortwährend in ihrem Verhältnisse, was eine verwickelte Zersetzung herbeiführt.

Das auf die angeführte Weise erhaltene Bleisuboxyd zeigt, wenn man alle möglichen Vorsichtsmaassregeln angewandt hat, um die Luft abzuhalten, eine vollständig bestimmte Zusammensetzung. Es ist dunkelschwarz, zuweilen glanzlos, zuweilen auch etwas sammetartig. Es enthält kein metallisches Blei, denn weder im trocknen Zustande noch bei Gegenwart von Wasser entzieht ihm das Quecksilber die geringste Spur Metall, und mit einem Producte, das bei einer zu hohen Temperatur dargestellt ist, findet jederzeit eine Amalgamation statt.

Auch enthält es kein Bleioxyd; ich prüfte es auf eine ganz entscheidende und zu gleicher Zeit sehr einfache Weise, indem ich es, geschützt vor dem Zutritte der Luft, mit einer Auflösung von Rohrzucker kochte, welche die Bleiglätte sehr leicht auflöst, aber ganz und gar ohne Wirkung auf das Bleisuboxyd ist.

Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure, schwach oder concentrirt, bilden mit dem Bleisuboxyd keine eigenthümlichen Salze, sie zersetzen es in metallisches, fein zertheiltes Blei und in Bleioxyd, mit welchem letzteren sie sich verbinden.

Die Alkalien zeigen dasselbe Verhalten. Selbst das salpetersaure Bleioxyd verwandelt es in metallisches Blei und in Bleioxyd. Es verschwindet in einer Auflösung dieses Salzes, und wird die Flüssigkeit heiss filtrirt, so setzt sich ein Gemenge von salpetersaurem und basisch-salpetrigsaurem Bleioxyd daraus ab.

Mit einer geringen Quantität Wasser gemengt, erleidet das Bleisuboxyd in Berührung mit der Luft eine merkwürdige Veränderung; man findet davon nur eine hinreichende Erklärung, wenn man annimmt, dass es eine bestimmte Zusammensetzung habe.

Es erzeugt sich anfangs viel Wärme, absorbirt mit Heftigkeit den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft und verwandelt sich in ein weisses Pulver, das das gewöhnliche Blei-

oxydhydrat ist. Ein Gemenge von fein zertheiltem Blei und Bleiglätte als feines Pulver zeigt diese Erscheinung nicht.

Bis zur Dunkelrothglühhitze erwärmt, zersetzt sich das Bleisuboxyd in ein Gemenge von Blei und Bleioxyd. Man erkennt mit Leichtigkeit diese Zersetzung, entweder durch die Amalgamation, oder durch das kochende Zuckerwasser, welches das Oxyd auflöst, oder durch verdünnte Essigsäure, die einen Rückstand von Blei lässt, der, anstatt wie beim Bleisuboxyd ein fein zertheiltes Pulver zu bilden, als netzartiges Gewebe erscheint, das man nur zwischen den Fingern zu zerdrücken braucht, um es in eine feste, metallisch aussehende Masse zu verwandeln.

Das Gemenge unterscheidet sich ausserdem noch vom Suboxyd durch seine gelbgrünliche Farbe.

Das dreifach-oxalsaure Bleioxyd zersetzt sich durch die Wärme, wie das neutrale oxalsaure, aber die Gase variiren in ihren Verhältnissen zu einander während des ganzen Versuches hindurch, und der Rückstand ist ein Gemenge von Suboxyd mit Oxyd; ich habe mich davon durch eine kochende Auflösung von Zuckerwasser überzeugt, welche eine bedeutende Menge von Bleioxyd aufnimmt.

Eine Analyse des Bleisuboxyds ist in gewisser Hinsicht gar nicht nöthig, wenn man das Verhältniss der aus dem oxalsauren Bleioxyd entstandenen Gase untersucht hat.

Dieses Verhältniss zeigt hinreichend an, dass das Suboxyd die Formel Pb_2O hat, welche ausserdem noch durch die Eigenschaften dieser Verbindung bestätigt wird.

100 Th. Bleisuboxyd, bei Zutritt der Luft geglüht, gaben das eine Mal 103,7 und das andere Mal 103,6 Bleioxyd.

Diese Oxydation geschieht mit grosser Leichtigkeit, denn das Bleisuboxyd ist pyrophorisch; erhitzt man einen Theil davon, so fängt es plötzlich vollständig Feuer.

Die gegenwärtig unbestreitbare Existenz des Bleisuboxyds ist wichtig für die allgemeine Geschichte der Verbindungen des Sauerstoffes mit den Metallen. Ohne Zweifel wird dieses Suboxyd nicht lange mehr das einzige seiner Art bleiben, aber es wird an der Spitze einer Reihe von Verbindungen stehen, welche mit den höchsten Oxydationsstufen der Metalle übereinstimmen; besonders darin wird es Aehnlichkeit damit haben, dass

weder die einen noch die anderen sich mit Säuren verbinden können.

Das oxalsaure Zinkoxyd giebt bei der trocknen Destillation Zinkoxyd und genau dieselben Volumina von kohlensaurem und Kohlenoxydgas.

Das oxalsaure Kupferoxyd zersetzt sich mit grosser Leichtigkeit, es entwickelt beinahe ganz reines kohlensaures Gas und lässt nur metallisches Kupfer zurück, in Form von rothen glänzenden durchsichtigen Flittern, deren einige eine Breite von mehreren Millimetern besitzen, obgleich sie von einer pulverförmigen unkrystallinischen Masse herrühren, die keine Schmelzung erfahren hat.

Ueber die Theorie der Fabrication des kohlensauren Bleioxyds. (Bleiweiss.)

Allgemein ist das Verfahren der Bleiweissfabrication bekannt, welches Thénard vorgeschlagen hat und zuerst von Roard in seiner Fabrik in Clichy ausgeführt worden ist. Dieses Verfahren, unter dem Namen des französischen bekannt, um es von der früher in Holland gebräuchlichen Fabricationsmethode zu unterscheiden, besteht darin, dass man kohlensaures Gas in eine Auflösung von dreifach-essigsaurem Bleioxyd leitet. Dieses letztere Salz tritt an die Kohlensäure $^2/_3$ seiner Base ab, welche sich als Bleiweiss niederschlägt, und nachdem es neutral geworden, kann es auf's Neue wieder zu derselben Operation dienen, nachdem man es wieder mit Bleioxyd verbunden hat. Man sieht ein, dass eine beträchtliche Menge Bleiweiss durch eine verhältnissmässig kleine Menge von essigsaurem Bleioxyd erzeugt werden kann, und folglich auch durch Essigsäure. Die Bleiweisserzeugung würde auf diese Weise mit einem und demselben Essig ohne Grenzen sein, wenn nicht dieses Salz eine geringe Quantität essigsaures Bleioxyd enthielte.

In England hat man eine Veränderung beim Thénard'schen Verfahren angebracht, wo man die Bereitung auf trocknem Wege betreibt. Diese Methode besteht darin, dass man Bleiglätte mit ungefähr dem hundertsten Theile ihres Gewichtes essigsaurem Bleioxyd mengt und über das vorher mit etwas Wasser befeuchtete Gemenge kohlensaures Gas leitet. Nach einigen

Stunden ist die ganze Glätte in kohlensaures Bleioxyd verwandelt und die Operation beendigt.

Kohlensäure und Bleioxyd allein vereinigen sich nur sehr langsam mit einander. Man muss daher einräumen, dass die Spuren von Essigsäure, welche sich in dem erwähnten Gemenge befinden, sich durch die ganze Menge des Bleioxyds hindurch verbreiten, um ein basisch-essigsaures Salz zu bilden, welches sich zersetzt und wiederum erzeugt.

Das sogenannte holländische Verfahren, welches schon seit mehreren Jahren zu Lille, wo es einen bedeutenden Industriezweig ausmacht, betrieben wird, besteht darin, dass Bleiplatten der Wirkung von Essigdämpfen und der Ausdünstung von Pferdemist ausgesetzt werden. Der dazu verwandte Essig ist eine geringere Sorte Bieressig, welcher nur wenig Essigsäure enthält. Nach der Prüfung, welche ich über diesen Essig anstellte, und nach den Angaben der Herren Lefèvre und Decoster, Bleiweissfabricanten zu Lille, beträgt der Gehalt an Essigsäure nicht mehr als ein halbes Hundertel vom Gewichte des Bleies, und doch weiss man, dass beinahe die ganze Quantität Blei sich in Bleiweiss verwandelt. Graham ist in England zu ähnlichen Resultaten gelangt, ja er hat sogar in Bezug auf das Blei noch weniger Essigsäure gefunden als ich.

Es ist beinahe unmöglich, dass die Kohlensäure nur allein von der Zersetzung des Essigs herrührt.

Die Fabricanten wissen andrerseits sehr gut, dass man kein Bleiweiss erhält, wenn man nicht sorgfältig einen Luftstrom auf das oben angeführte Gemenge führt.

Die Theorie dieser Fabrication ist sehr einfach und hat Aehnlichkeit mit der der übrigen Methoden, die ich anfangs erwähnte.

Auf Kosten der Luft entsteht die Oxydation, und unter dem Einflusse der durch den Pferdemist erzeugten Wärme verdampft der Essig und verbindet sich mit dem gebildeten Bleioxyd, worauf sodann die aus dem Miste entwickelte überschüssige Kohlensäure dessen Stelle einnimmt. Das nicht gewaschene holländische Bleiweiss enthält noch eine grosse Menge Essigsäure.

Vor allen anderen halte ich diese Manier für die geeignetste, und seit den 10 Jahren, dass ich Lille, wo ich diese Fabrication studiren konnte, verlassen habe, hat sich auch stets

diese Theorie für am vortheilhaftesten bewährt. Zu dieser Zeit glaubten beinahe alle Chemiker, dass die Essigsäure durch ihre Elemente zur Bildung des Bleiweiss beitrage.

Ich machte einen Versuch, welcher zeigt, was für eine Rolle der Essig bei seiner Gährung auf das Bleiweiss ausübt. Ich stellte eine künstliche Atmosphäre aus Sauerstoff und Kohlensäure zusammen und setzte dieser Atmosphäre eine Bleiplatte aus, über welcher ein Gefäss mit Essig stand. Nach Verlauf von 3 Monaten war die Bleiplatte mit einer weissen Kruste von Bleiweiss überzogen. Die Menge desselben gab den absorbirten Sauerstoff und die Kohlensäure an. Die Quantität des Essigs war fast dieselbe geblieben. Das Verhältniss, welches dazu gedient hatte, die Bildung des Bleiweiss zu bedingen, war so unbedeutend, dass man es nicht berechnen konnte.

Ein anderer, sehr merkwürdiger Versuch zeigte mir die wahre Rolle der Essigsäure bei der Bildung des Bleiweiss und die Nothwendigkeit, bei dieser Fabrication eine Säure anzuwenden, welche fähig ist, mit dem Bleioxyd ein durch die Kohlensäure leicht zersetzbares basisches Salz zu bilden. Wenn man in dem vorhergehenden Versuche anstatt des Essigs Ameisensäure anwendet, welche mit dem Bleioxyd bekanntlich kein basisches Salz erzeugt, so bildet sich kein Bleiweiss, selbst nicht nach mehreren Jahren, wenn die Dämpfe von Ameisensäure, metallisches Blei, Sauerstoffgas und Kohlensäure mit einander in Berührung sind. Trotz dem, dass die Ameisensäure ihrer Verwandtschaft nach der Essigsäure so nahe steht und selbst noch flüchtiger als diese ist, so bildet sie doch mit dem Bleioxyd kein basisches Salz, und das neutrale ameisensaure wird durch die Kohlensäure nicht zersetzt; daher ist sie auch zur Bleiweissbereitung untauglich.

LVI.

Vermischte Notizen.

Von

O. L. ERDMANN.

1) *Zusammensetzung der Stearin- und Margarinsäure. — Verhalten derselben gegen wasserfreie Phosphorsäure.*

Obwohl Zusammensetzung und Atomgewicht der Stearinsäure und der Margarinsäure erst vor Kurzem durch die ausgezeichneten Arbeiten der Herren Redtenbacher und Varrentrapp *) festgestellt worden sind, so machte doch die unterdessen erfolgte Berichtigung des bisher angenommenen Atomgewichtes des Kohlenstoffes eine Revision der Resultate, welche die genannten Chemiker erhalten haben, nothwendig.

Die von Redtenbacher für die krystallisirte Stearinsäure aufgestellte Formel ist:

$$C_{68}H_{136}O_7,$$

die Formel der krystallisirten Margarinsäure nach Varrentrapp (das Atom doppelt genommen):

$$C_{68}H_{136}O_8.$$

Berechnet man aber die von Redtenbacher bei der Analyse der Stearinsäure erhaltene Menge von Kohlensäure nach dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffes, so erhält man Zahlen, welche fast genau auf Varrentrapp's Formel für die Margarinsäure passen, während die von Varrentrapp bei der Analyse der Margarinsäure erhaltenen Kohlenstoffmengen etwas geringer ausfallen, als es nach der Formel der Fall sein sollte.

Stearinsäure.

Die zu meinen Versuchen dienende Säure war theils aus dem Producte der Stearinkerzen-Fabrik von L. Ploss zu Schönefeld bei Leipzig dargestellt, welches indessen nur sehr wenig Stearinsäure enthält und bei weitem zum grössten Theile aus Margarinsäure besteht, theils aus Hammeltalgseife. Um jeden Zweifel über die Identität der von mir und den Herren Redtenbacher und Varrentrapp analysirten Substanzen zu be-

*) Ann. der Pharm. XXXV. 46 u. 65.

seitigen, hatten die Herren Professoren Liebig und Redtenbacher die Güte, mir Proben der im Giessner Laboratorio dargestellten Säuren zur Analyse zu überlassen, die ich im Sauerstoffstrome ausführte, mit der nie versäumten Vorsicht, das Sauerstoffgas durch einen Strom atmosphärischer Luft wieder aus dem Apparate zu verdrängen.

1) 0,386 Gr. aus Hammeltalg bereiteter Stearinsäure gaben:

1,080 Kohlensäure = 76,30 C,
0,445 Wasser = 12,80 H.

2) 0,214 Gr. Stearinsäure aus dem Giessner Laboratorio gaben: 0,602 Kohlensäure = 76,71 C,
0,247 Wasser = 12,81 H.

3) 0,2495 Gr. Stearinsäure, von Redtenbacher erhalten, gaben:

0,700 Kohlensäure = 76,51 C,
0,288 Wasser = 12,82 H.

Diese Resultate stimmen bei Zugrundelegung des neuen Kohlenstoffatoms so genau als möglich mit der von Redtenbacher aufgestellten Formel $C_{68}H_{136}O_7$ überein:

			Ber.	Gef. Mittel.
C_{68}	=	5100,0	76,70	76,50
H_{136}	=	848,6	12,76	12,81
O_7	=	700,0	—	—

Es sind, wie man sieht, die Fehler, welche durch die Berechnung nach einem zu hohen Atomgewichte des Kohlenstoffes begangen werden mussten, durch einen kleinen Kohlenstoffverlust compensirt worden. Wir haben es diesem Umstande, der gewiss bei der Mehrzahl der mit Kupferoxyd ohne Anwendung von Sauerstoffgas ausgeführten Analysen eingetreten ist, zu danken, dass die Anwendung der neuen Zahl für das Kohlenstoffatom bei den Berechnungen nur selten eine Aenderung der bisher angenommenen Formeln nöthig machen wird.

Margarinsäure.

1) 0,411 Gr. Margarinsäurehydrat, durch Behandlung der Ploss'schen Stearinsäure mit Salpetersäure, Umkrystallisiren u. s. w. erhalten, gaben:

1,134 Kohlensäure = 75,24 C,
0;465 Wasser = 12,56 H.

2) 0,417 Gr. derselben Säure gaben:

1,150 Kohlensäure = 75,21 C,
0,468 Wasser = 12,46 H.

3) 0,559 Gr. einer andern Bereitung gaben:

1,546 Kohlensäure = 75,42 C,
0,6355 Wasser = 12,62 H.

4) 0,5035 Gr. Margarinsäure von Liebig gaben:

1,397 Kohlensäure = 75,66 C,
0,570 Wasser = 12,57 H.

5) 0,307 Gr. derselben Säure gaben:

0,848 Kohlensäure = 75,32 C,
0,347 Wasser = 12,55 H.

Ich habe die Analyse der Margarinsäure so oft wiederholt, um den Wasserstoffgehalt derselben mit möglichster Sicherheit auszumitteln. Da bei sämmtlichen Analysen die grösste Sorgfalt auf Abhaltung von Feuchtigkeit verwandt werden war, so dass ich kaum fürchten darf, einen irgend beträchtlichen Wasserüberschuss bei einer dieser Analysen erhalten zu haben, so glaube ich, dass bei der Analyse 2) ein kleiner Wasserverlust stattgefunden hat und dass dieselbe bei Berechnung des Mittels ausgeschieden werden muss.

Verfährt man auf diese Weise, so führen die erhaltenen Resultate genau auf Varrentrapp's Formel $C_{34}H_{68}O_4$, oder, der Vergleichung mit der Stearinsäure wegen, dieselbe doppelt genommen:

		Ber.	Gef. Mittel.
C_{68}	=	75,5	75,41
H_{136}	=	12,57	12,57
O_8		—	—

Da indessen drei Analysen einen etwas, wenn auch nur höchst wenig, geringern Wasserstoffgehalt geben, als die Berechnung fordert, und das Mittel aller gefundenen Wasserstoffgehalte um 0,018 unter dem von der Formel geforderten Wasserstoffgehalte bleibt, so könnte auch wohl, da man in der Regel immer mehr Wasserstoff findet, als die Berechnung verlangt, die Formel $C_{68}H_{134}O_8$, welche 12,412 Wasserstoff fordert, aus den gefundenen Zahlen gefolgert werden. Dann würden aber Stearinsäure und Margarinsäure nicht mehr als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals betrachtet werden

können. Ist die Margarinsäure eine einbasische Säure, d. h. enthalten ihre neutralen Salze 34 At. Kohlenstoff gegen 1 At. Basis, so würde durch die letztere Berechnung eine ungerade Zahl (67) für die Wasserstoffatome erhalten werden, man müsste sie unbedingt verwerfen. Indessen hat man keinen andern Grund für die Annahme, dass die Margarinsäure wirklich nur 1 At. Basis sättigt, während die Stearinsäure als eine zweibasische Säure betrachtet wird, als den, dass die Anzahl der Sauerstoffatome in derjenigen Menge, welche sich mit 2 At. fixer Basis verbindet, durch 2 theilbar ist. Es liesse sich also recht wohl denken, dass die Margarinsäure, ganz der Stearinsäure entsprechend, als zweibasische Säure zu betrachten sei, wonach die Formel ihres Hydrats $C_{68}H_{136}O_8$ und die ihrer Salze $C_{68}H_{132}O_6 + 2MO$ sein würde.

Um diese Frage wo möglich zur Entscheidung zu bringen, untersuchte ich das Verhalten der beiden Säuren gegen wasserfreie Phosphorsäure. Es war zu erwarten, dass diese den beiden Säuren entweder nur das Hydratwasser oder ausserdem H_2O in der Form von Wasser entziehen werde. Im letztern Falle konnte vielleicht aus dem gleichen oder verschiedenen Verhalten der beiden Säuren ein Schluss auf die Gleichheit oder Ungleichheit ihrer Constitution gemacht werden.

Verhalten der Stearinsäure und Margarinsäure gegen wasserfreie Phosphorsäure.

Krystallisirte Stearinsäure wurde mit dem doppelten oder dreifachen Gewichte wasserfreier Phosphorsäure (nach Marchand's Methode bereitet *)) im Wasserbade zusammengeschmolzen, wobei eine starke Erhitzung stattfand, und das Product sodann mit Wasser ausgekocht. In dem Maasse, als die Phosphorsäure sich auflöst, scheiden sich gelbliche (bei zu lange fortgesetzter Einwirkung der Phosphorsäure sogar braun gefärbte) fast gallertartige Klumpen aus, welche auf dem siedenden Wasser schwimmen, aber durchaus nicht zusammenschmelzen, während sie nach dem Auswaschen und Trocknen, wobei sie zu einer bröcklichen Masse erhärten, weit unter 100° schmelzen.

---

*) Dies. Journ. XVI. 373.

Das durch Auskochen mit Wasser erhaltene Product der Einwirkung der Phosphorsäure ist noch mit unveränderter Stearinsäure gemengt, von der es sehr leicht durch Kochen mit Alkohol getrennt werden kann, in welchem es fast unlöslich ist. Es schmilzt dabei am Boden des Kolbens zu einer dicken, mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer überaus spröden und leicht zerbrechlichen, kaum krystallinischen Masse erstarrt, welche auf dem Wasser schwimmt und zwischen 54 — 60° schmilzt. Der Schmelzpunct ist nicht genau zu ermitteln, da die Substanz allmählig erweicht und bei Erhöhung der Temperatur immer flüssiger wird. In Aether ist sie sehr leicht löslich. Diese Substanz ist keine Säure mehr; Kalilösung wirkt selbst beim Sieden nicht merklich darauf ein und kann daher, eben so wie Alkohol, zur Trennung derselben von anhängender Stearinsäure dienen.

Ich habe die Producte von drei verschiedenen Bereitungen analysirt und dabei so weit übereinstimmende Resultate erhalten, dass man über den Vorgang bei der Einwirkung der Phosphorsäure auf die Stearinsäure nicht in Zweifel sein kann.

1) 0,344 Gr. gaben:

1,012 Kohlensäure = 80,23 C,
0,403 Wasser = 13,01 H.

2) 0,280 Gr. gaben:

0,882 Kohlensäure = 81,03 C,
0,325 Wasser = 12,88 H.

3) 0,265 Gr. gaben:

0,778 Kohlensäure = 80,07 C,
0,307 Wasser = 12,87 H.

Diese Zusammensetzung führt auf die Formel:

	In 100 Th.	
	Ber.	Gef. im Mittel.
C_{68} =	80,85	80,4
H_{130} =	12,85	12,90
O_4	—	—

Es sind demnach dem Stearinsäurehydrate ausser den 2 At. Hydratwasser noch die Elemente von 1 At. Wasser, im Ganzen 3 At., durch die Phosphorsäure entzogen worden.

Margarinsäurehydrat, auf gleiche Weise wie Stearinsäure

mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, zeigte ein ganz ähnliches Verhalten. Nur ist das erhaltene Product etwas schwerflüssiger, indem es erst zwischen 60 und 65° völlig flüssig wird. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen durchaus mit den bei dem vorhergehenden Producte bemerkten überein. Es war mir nicht möglich, den Körper so wenig gefärbt als das Product der Stearinsäure zu erhalten, meist erschien es braun gefärbt, und ich konnte kein Mittel finden, diese Färbung zu entfernen.

1) 0,467 Gr. gaben:
 1,377 Kohlensäure = 80,41 C,
 0,530 Wasser = 12,61 H.

2) 0,368 Gr. einer andern Bereitung gaben:
 1,083 Kohlensäure = 80,26 C,
 0,425 Wasser = 12,82 H.

3) 0,318 Gr. einer dritten Bereitung gaben:
 0,936 Kohlensäure = 80,27 C,
 0,364 Wasser = 12,69 H.

Die erhaltenen Zahlen stimmen am nächsten mit folgender Formel überein:

		Ber.	Gef.
C_{68}	=	79,54	80,31
H_{130}	=	12,65	12,76
O_5		—	—

Der gefundene Kohlenstoffüberschuss kann nicht befremden, da die Substanz, wie erwähnt, ziemlich braun gefärbt war. Die Formel $C_{34}H_{64}O_2$ oder $C_{68}H_{128}O_4$, zu welcher man gelangen müsste, wenn dem einfachen Atome der Margarinsäure 2 At. Wasser entzogen worden wären, verlangt 80,9 Kohlenstoff, also beträchtlich mehr als gefunden wurde, und 12,5 Wasserstoff. Die Formel $C_{68}H_{126}O_4$ würde sogar 81,1 Kohlenstoff fordern. Da nun einerseits eine unvollkommene Verbrennung, wodurch der Kohlenstoffgehalt zu klein erschienen wäre, gewiss nicht stattgefunden hat, und andrerseits bei der braunen Färbung des untersuchten Productes ein Ueberschuss von Kohlenstoff zu erwarten war, so glaube ich, dass das Hydrat der Margarinsäure bei Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure in demselben Verhältnisse Hydratwasser und Wasserelemente aus seinen Bestandtheilen abgegeben hat wie das der Stearin-

säure. Hiernach würde man die Margarinsäure ebenfalls als eine zweibasische Säure zu betrachten und das Atomgewicht derselben zu verdoppeln haben. Ich gebe jedoch gern zu, dass neue Versuche, mit einem reinern Producte angestellt, als ich zu erhalten im Stande war, zur völligen Entscheidung der Frage nöthig sind.

Bei Behandlung der mit Phosphorsäure geschmolzenen Stearinsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure in der Wärme findet eine lebhafte Einwirkung und Entwickelung rother Dämpfe statt. Das Product der Reaction erstarrt nach dem Erkalten zu einer spröden wachsartigen Masse.

0,3535 Gr. derselben gaben bei der Verbrennung:

1,0105 Kohlensäure = 78,3 C,
0,389 Wasser = 12,2 H.

0,353 Gr. von einer andern Bereitung gaben:

1,006 Kohlensäure = 77,5 C,
0,384 Wasser = 12,12 H.

Das Resultat der ersten Analyse stimmt nahe mit der Formel $C_{68}H_{126}O_6$ überein (d. i. $C_{68}H_{130}O_4 - H_4 + O_2$), welche 78,6 Kohlenstoff und 12,1 Wasserstoff fordert, während die zweite $C_{68}H_{128}O_7$ (= Stearinsäure $- 2H + 3O$) näher kommt, welche 77,3 Kohlenstoff und 12,1 Wasserstoff verlangt.

Die durch Phosphorsäure veränderte Margarinsäure giebt mit Salpetersäure eine weit weniger heftige Reaction und bedarf einer weit längern Einwirkung oder stärkerer Salpetersäure, um auf ähnliche Weise wie das Product aus Stearinsäure umgewandelt zu werden.

Ich habe zwei Analysen des Productes aus Margarinsäure angestellt.

0,452 Gr. gaben:

1,279 Kohlensäure = 77,16 C,
0,4965 Wasser = 12,20 H.

0,310 Gr. gaben:

0,879 Kohlensäure = 77,33 C,
0,342 Wasser = 12,25 H.

Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel:

		Ber.	Gef.
C_{68}	=	77,3	77,25
H_{128}	=	12,10	12,22
O_7		—	—

Die Producte aus der mit Phosphorsäure und dann mit Salpetersäure behandelten Stearinsäure und der auf gleiche Weise behandelten Margarinsäure scheinen hiernach identisch zu sein. Indessen muss ich bemerken, dass die Resultate dieser Einwirkung der Salpetersäure auf die mit Phosphorsäure geschmolzenen Fettsäuren je nach der Stärke der Salpetersäure wechseln. Als ich mit Phosphorsäure geschmolzene Stearinsäure und auf gleiche Weise behandelte Margarinsäure mit höchst concentrirter Salpetersäure behandelte, wandelten sich beide unter heftiger Entwickelung rother Dämpfe in wachsartige Massen um, die nach dem Erkalten immer weich blieben und von den untersuchten, sehr spröden Producten offenbar verschieden waren.

---

2) Verhalten des weinsauren Silberoxyds gegen wasserfreies Ammoniak.

Weinsaures Silberoxyd, bei 100° getrocknet, wurde in eine mit Vorlage und Entwickelungsrohr versehene tubulirte Retorte gebracht, durch den Tubulus mittelst Aetzkali getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet und die Retorte allmählig im Wasserbade erwärmt. Als die Temperatur des Bades auf 70° gestiegen war, trat plötzlich eine heftige Einwirkung ein, das Silbersalz bräunte und schwärzte sich unter Entwickelung dichter weisser Dämpfe, die sich in der Vorlage und dem in Wasser geführten Gasleitungsrohre zu einem weissen krystallisirenden Körper und Wasser verdichteten. Die sublimirte weisse Substanz wurde leicht als reines kohlensaures Ammoniak erkannt. Der in der Retorte gebliebene Rückstand erschien schwarz, zum Theil metallisch glänzend, Alkohol zog daraus nur Spuren eines Salzes, das sich als weinsaures Ammoniak auswies, Wasser löste weinsaures Ammoniak in reichlicher Menge auf. Silber fand sich in der Flüssigkeit nicht aufgelöst. Obwohl die Reactionen des gelösten Salzes kaum einen Zweifel über seine wahre Natur übrig liessen, so wurde doch die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und das erhaltene unlösliche Silbersalz analysirt.

0,602 Gr. hinterliessen beim Verbrennen 0,358 Silber = 63,91 p. C. Silberoxyd.

0,668 Gr. gaben ferner:

0,330 Kohlensäure = 13,4 p.C. C,
0,071 Wasser = 1,1 — H.

Diess stimmt ganz mit der Zusammensetzung des weinsauren Silberoxyds überein, welches enthält:

Silberoxyd = 63,76
Kohlenstoff = 13,13
Wasserstoff = 1,09.

Der nach dem Ausziehen des weinsauren Ammoniaks verbliebene schwarze Rückstand wurde gleichfalls untersucht.

1,809 Gr. verloren beim Glühen an der Luft 0,034 Gr. = 10,7 p.C. und hinterliessen glänzend weisses metallisches Silber, das sich in Salpetersäure ohne Rückstand auflöste.

5,553 Gr. desselben wurden mit Kupferoxyd geglüht und gaben 0,153 Kohlensäure = 7,5 p.C. Kohlenstoff und nur Spuren von Wasser.

Die schwarze Masse bestand also aus Kohlenstoffsilber, C_2Ag, welches 9,9 p.C. Kohlenstoff enthält, wahrscheinlich mit etwas Silberoxyd gemengt.

Es wird also unter dem Einflusse des Ammoniaks, das sich mit der Weinsäure nur unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser verbinden kann, ein Theil der Weinsäure unvollständig auf Kosten des Sauerstoffes im Silberoxyde zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, von welchem letztern der Ueberschuss mit dem kohlensauren Ammoniak in die Vorlage übergeht.

---

3) *Verhalten des weinsauren Silberoxyds gegen Chlor.*

Leitet man über trocknes weinsaures Silberoxyd trocknes Chlor, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Einwirkung unter so beträchtlicher Hitzeentwickelung, dass die entstehenden Producte sogleich secundäre Zersetzungen erleiden und brenzliche Producte liefern.

Vertheilt man dagegen das weinsaure Silberoxyd im Wasser und leitet einen Strom von gewaschenem Chlor in die Flüssigkeit, so erfolgt eine starke Entwickelung von Kohlensäure und es wird Chlorsilber abgeschieden. Nach beendigter Einwirkung findet man in der Flüssigkeit unveränderte Weinsäure.

Mittelst des daraus dargestellten sauren Kalisalzes wurde das Silbersalz bereitet und analysirt.

1,745 Gr. gaben 1,037 Silber = 68,8 p.C. Silberoxyd.

0,837 Gr. gaben ferner:

0,405	Kohlensäure	= 13,19	p.C.	Kohlenstoff,
0,96	Wasser	= 1,25	—	Wasserstoff.

Diese Zusammensetzung stimmt vollkommen mit der der Weinsäure überein. Es ist also der aus dem Silberoxyde durch das Chlor abgeschiedene Sauerstoff sogleich mit einem Theile der Elemente der Weinsäure zu Kohlensäure und Wasser zusammengetreten.

---

4) *Verbindung des Harnstoffes mit Wasserstoffsäuren.*

Bekanntlich hat Regnault *) gefunden, dass die Verbindungen des Harnstoffes mit den Sauerstoffsäuren, namentlich der salpetersaure und oxalsaure Harnstoff, welche man früher für wasserfrei hielt, stets 1 At. Wasser enthalten und in dieser Hinsicht den entsprechenden Salzen der organischen Basen gleichen. Dieses Verhalten würde die Ansicht, dass das Basische des Harnstoffes Ammoniak sei, sehr unterstützen, wenn sich andrerseits zeigte, dass die Wasserstoffsäuren sich ohne Hinzutreten von Wasser mit dem Harnstoffe verbinden liessen **). Zur Hervorbringung von Verbindungen des Harnstoffes mit Wasserstoffsäuren schien der einfachste Weg zu sein, den oxalsauren Harnstoff durch Chlorcalcium oder Cyancalcium zu zersetzen, wobei man oxalsauren Kalk und die Verbindung des Harnstoffes mit Chlorwasserstoffsäure oder Cyanwasserstoffsäure erhalten sollte. Indessen gelingt die Darstellung von chlorwasserstoffsaurem und cyanwasserstoffsaurem Harnstoff auf diese Weise nicht. Man erhält beim Ausfällen einer Lösung von Chlorcalcium durch oxalsauren Harnstoff, oder umgekehrt, eine sehr saure Flüssigkeit, in welcher Harnstoff und Salzsäure unverbunden sind; beim Abdampfen entwickelt sich Salzsäure und es krystallisirt, wenn die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen reducirt worden

---

*) Dies. Journ. XVI. 285.

**) Berzelius's Lehrb. IX. 441.

ist, etwas freier Harnstoff und Salmiak. Bei Cyanwasserstoffsäure zeigt sich ein ähnliches Verhalten, die Flüssigkeit entwickelt Blausäure und wird vollständig zersetzt.

Unterdessen hat Hagen, zufolge einer Bemerkung von Liebig in dem *Handwörterbuche der Chemie* *), gefunden, dass sich der Harnstoff trocken direct mit chlorwasserstoffsaurem Gase verbindet. Ich habe Hagen's Versuch, um das quantitative Verhältniss zu erfahren, in welchem der Harnstoff sich mit dem trocknen salzsauren Gase verbindet, in meinem Laboratorio durch Hrn. Krutzsch wiederholen lassen, wobei sich folgende Resultate ergaben:

Der Harnstoff beginnt beim Einwirken des durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten salzsauren Gases, während dieses lebhaft absorbirt wird, zu schmelzen. Unterstützt man die Einwirkung durch Eintauchen des Absorptionsapparates (wozu sehr gut der walzenförmige Liebig'sche Trockenapparat dient, den man etwas schief stellt) in ein Wasserbad, so gelingt die vollständige Sättigung ziemlich leicht. Die Verbindung stellt, so lange sie warm ist, eine blassgelbe ölähnliche Flüssigkeit dar, aus welcher man, nachdem die Absorption aufgehört hat, das überschüssige salzsaure Gas durch einen Strom trockner atmosphärischer Luft austreiben kann. Nach dem Erkalten erstarrt der salzsaure Harnstoff unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu einer blätterig und strahlig krystallinischen weissen harten Masse.

3,316 Gr. trockner Harnstoff hatten, nachdem sich das Gewicht nicht weiter vermehrte, aufgenommen 1,997 Gr. salzsaures Gas = 37,5 p.C.

10,524 Gr. nahmen auf 6,259 Gr. = 37,2 p.C.

Die Verbindung ist also nach der Formel $C_2H_8N_4O_2+ClH$ zusammengesetzt, welche 37,61 Salzsäure fordert.

Die Verwandtschaft des Harnstoffes zur Salzsäure ist indessen nur sehr gering. An der Luft wird der salzsaure Harnstoff sogleich feucht und zerfliesst zu einer sehr sauren Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure abdunstet. Von Wasser wird er sogleich in freie Salzsäure und Harnstoff zersetzt, indem die

---

*) Art. *Organische Basen.*

Verwandtschaft des Wassers zur Säure die der letztern zum Harnstoff aufhebt. In siedendem absolutem Alkohol löst er sich, wie es scheint, unverändert, die Flüssigkeit zeigte keinen Aethergeruch. Nach dem Erkalten erschienen einige Krystalle in der Flüssigkeit, die aber nicht salzsaurer Harnstoff, sondern Salmiak waren. Wahrscheinlich hatte die Salzsäure bei der Einwirkung auf den Harnstoff eine sehr kleine Portion desselben zersetzt, weshalb auch die im zweiten Versuche erhaltene Gewichtsmenge etwas zu gering ausfiel. Die Zersetzung konnte indessen nur sehr unbedeutend sein. Salpetersäure, in die weingeistige Auflösung gebracht, gab sogleich die reichlichste Fällung von salpetersaurem Harnstoff.

LVII.

Ueber die Bereitung eines reinen Zinkvitriols und Zinkoxyds.

Vom

Prof. W. ARTUS.

Der käufliche Zinkvitriol so wie die Zinkblumen enthalten bekanntlich sehr häufig Kupfer, Cadmium, Blei, Eisen und Mangan. Von ersteren, dem Kupfer, Blei und Cadmium, wird der fragliche Zinkvitriol befreit, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung desselben eine Zeit lang mit metallischem Zink digerirt *), wodurch jene genannten Verunreinigungen im metallischen Zustande gefällt werden. Oder nach Herrmann säuert man die wässrige Lösung mit etwas Schwefelsäure an und lässt so lange Schwefelwasserstoffgas einströmen, als noch eine Färbung oder ein Niederschlag erfolgt und bis die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht, worauf die Flüssigkeit bedeckt, längere Zeit stehen gelassen, erhitzt und von den ausgeschiedenen Schwefelmetallen abfiltrirt wird. Der Mangan- und Eisengehalt wird jedoch durch beide beschriebene Verfahrungsarten nicht entfernt; demnächst wird, und zwar, um das Eisen abzuscheiden, in die Lösung Chlorgas geleitet, dadurch wird

---

*) Wird aber die Digestion mit metallischem Zink zu lange fortgesetzt, so erfolgt ein Verlust des schwefelsauren Zinkoxyds, indem ein unkrystallisirbares schwerlösliches Salz entsteht.

das Eisen in Einfach-Chloreisen verwandelt; lässt man dann die Lösung längere Zeit dem atmosphärischen Sauerstoff ausgesetzt, so wird jenes gebildete Chloreisen, indem sich Eisenoxyd erzeugt, zersetzt, dasselbe scheidet sich als ein gelbes Pulver aus, wovon die Lösung abzufiltriren ist. Enthält aber der Zinkvitriol zugleich auch Mangan, was aber nur sehr selten stattfindet, so setzt man der Lösung des Zinkvitriols gut gereinigte Kohle hinzu, lässt ein bis zweimal die Lösung mit der Kohle aufwallen, filtrirt und verdampft bis zur Krystallisation. Oder man digerirt wohl auch die Lösung mit unterchlorigsaurem Natron, wobei aber ein Ueberschuss sorgfältig vermieden werden muss, da im entgegengesetzten Falle ein bedeutender Verlust stattfinden würde, indem nebst dem Eisen und Mangan zugleich eine nicht unbeträchtliche Menge Zinkoxyd ausgeschieden werden würde.

Leichter und vollständiger geschieht die Ausscheidung des Eisens aus dem käuflichen Zinkvitriole auf folgende Weise, dass man, nachdem man den Kupfer-, Blei- u. Cadmiumgehalt durch Digestion mit metallischem Zink entfernt und die Salzlösung von den ausgeschiedenen Metallen abfiltrirt hat, zur Krystallisation verdampft, die zuvor getrockneten Krystalle fein zerreibt, mit 2 p.C. ebenfalls fein gepulverten Salpeters auf das Innigste vermischt, in einen Schmelztiegel giebt, mit Kohle umgiebt und so lange unter beständigem Umrühren mit einem Porcellan- oder Glasspatel gelinde erhitzt, bis die Masse ziemlich trocken erscheint, worauf sie noch einige Minuten lang erhitzt wird. Enthielt nun der Zinkvitriol Eisen, so erscheint er je nach dem Eisengehalte des fraglichen Eisenvitriols durch diese Behandlung gelblich bis gelbröthlich, indem bei diesem Erhitzen der Salpeter zersetzt, das Eisen, welches sich in dem Vitriole im oxydulirten Zustande befindet, auf Kosten des frei gewordenen Sauerstoffes der Salpetersäure höher oxydirt und so in Eisenoxyd verwandelt wird.

Wird hierauf die geschmolzene und erhitzte Masse mit Wasser übergossen und erhitzt, so löst sich das schwefelsaure Zinkoxyd auf, das Eisen dagegen bleibt als Eisenoxyd zurück, von welchem es abfiltrirt wird. Enthält endlich noch der fragliche Vitriol Spuren von Mangan, so setzt man in der oben angezeigten Weise etwas Kohle zu, lässt die Flüssigkeit ein

bis zweimal aufwallen, filtrirt und verdampft zur Krystallisation, oder verdünnt die Lösung zur Bereitung des Zincum oxydatum album mit der nöthigen Menge Wasser, vermischt die Lösung so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, als noch ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd erfolgt, süsst aus, trocknet und glüht ihn so lange, bis sich eine kleine Probe in Säuren ohne Aufbrausen auflöst. Der so gereinigte Zinkvitriol, so wie auch das aus demselben bereitete Zinkoxyd, wurde wiederholt geprüft und für chemisch rein befunden, und ich nehme deshalb Gelegenheit, auf dieses Verfahren aufmerksam zu machen.

LVIII.

Neue Bildungsweise der Baldriansäure.

Von

CH. GERHARDT.

(Auszug aus einem Briefe vom 6. Juli 1841.)

(Compt. rend. T. XIII. p. 309.)

Seit den Untersuchungen von Dumas und Stass über die Bildung der Baldriansäure aus dem Kartoffelöl hat diese Säure eine gewisse Wichtigkeit in der organischen Chemie erlangt; ihr Studium wird in Folge ihrer allgemeinen Verbreitung nöthig, nur fehlt es uns, um sie mit Erfolg darzustellen, an einem zweckmässigen und weniger kostspieligen Verfahren; die Anwendung des Kartoffelöles gewährt nicht alle die gewünschten Bequemlichkeiten, ungeachtet der bewundernswürdigen Reinheit der Reaction. Gegenwärtig habe ich eine Zersetzungsweise kennen gelernt, welche mir in dieser Hinsicht alle nur wünschenswerthen Vorzüge darzubieten scheint.

Wenn man kaustisches Kali schmelzt und in kleinen Quantitäten Indigblau hinzusetzt, so löst sich dieser Körper unter Entfärbung darin auf und verursacht eine reichliche Entwickelung von Wasserstoffgas und Ammoniak. Der alkalische Rückstand ist ein Gemenge von baldriansaurem und kohlensaurem Kali. Erhitzt man ihn gelinde mit Schwefelsäure, so erhält man eine grosse Menge von Baldriansäure. Bei diesem höchst einfachen Verfahren habe ich in weniger als einer Stunde beträchtliche Mengen davon erhalten.

Die Reaction ist sehr rein; sie entsteht auf Kosten der Elemente des Wassers. Der Kohlenstoff des Indigo's spaltet sich in zwei Theile, er bleibt an die Baldriansäure und die Kohlensäure gebunden; aller Stickstoff des Indigo's entwickelt sich als Ammoniak, und der überschüssige Wasserstoff des Wassers, welches die nöthige Menge Sauerstoff zur Erzeugung dieser beiden Säuren geliefert hat, wird in Freiheit gesetzt:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 14\,H_2O = C_{20}H_{20}O_4 + 6\,C_2O_2 + N_2H_6 + 6\,H_2.$$

LIX.

Ueber ein aus künstlichem Mehle bereitetes Brod.

Von

LASSAIGNE.

(*Compt. rend. T. XIII. p. 386.*)

Lassaigne hat der Academie ein aus künstlichem Mehle bereitetes Brod vorgezeigt, das aus einem Gemenge folgender pulverförmiger Substanzen besteht:

Weizenkleber, getrocknet u. gepulvert	17,5
Kartoffelstärke - - - - - -	75
Zucker, gepulvert - - - - -	3,7
Gummi, gepulvert - - - - -	3,7
	99,9.

100 Theile dieses künstlichen Mehles, mit Wasser geknetet, in das man etwas Hefe und Salz gerührt hat, lieferten, nachdem sie gegohren und im Ofen gebacken waren,

115,3 Brod.

Das Brod hatte in seiner Farbe und seinem äussern Ansehen Aehnlichkeit mit dem Roggenbrod.

Wenn man den Kleber aus den Stärkemehlfabriken zu erhalten sucht, so kann vielleicht dieses Product als ein den Thieren dienliches Nahrungsmittel gebraucht werden, und wenn das mechanische Verfahren verbessert wird, so kann es vielleicht sogar den Menschen zur Nahrung dienen.

LX.

Literarische Nachweisungen.

Ann. der Chem. und Pharm. Von Wöhler und Liebig. Febr. 1842.

Vorläufige Notiz über einige farbstoffgebende Substanzen der Flechten. Von E. Schunck.
Chem. Untersuchung der Rodenberger Salzsoole. Von Pfankuch.
Ueber die Vorausbestimmung einiger physikalischen Eigenschaften bei mehreren Reihen organischer Verbindungen. Von H. Kopp. (Zweite Abhandlung.)
Der Lebensprocess im Thiere und die Atmosphäre. Von J. Liebig.
Verfahren zur Gewinnung von Gallerte u. Leim. Von W. Ruthay.
Ueber die Löslichkeit des Fibrins und des coagulirten Albumins in Wasser. Von Wöhler.
Die Ursache des Geruches der Quitten. Von Wöhler.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1841. No. 11.

Ueber die Anwendung der Kohle zur volta'schen Batterie. Von Bunsen.
Beschreibung eines Apparates zum Abkühlen, Abdampfen etc. über Schwefelsäure. Von C. Schütz.
Nachträgliches in Betreff des angebl. Meteorsteinregens von Ivan. (Die Körner haben sich wahrscheinlich schon vor der Zeit des angebl. Regens im Boden befunden!)

Dieselben. No. 12.

Ueber Kupfermanganerz, schwarzes Erdkobalt und Psilomelan als Glieder einer besondern Gruppe von Mineralien. Von Rammelsberg.
Ueber Basalte und ihr Verhältniss zu den Doleriten. Von Girard.
Ueber die chem. Zusammensetzung d. Dichroits.
Ueber Bildung von Versteinerungen. Von Göppert.

Archiv der Pharm. Von Brandes und Wackenroder. Jan. 1841.

Darstellung einer stets gleichen und unveränderlichen officinellen Blausäure. Von Wackenroder.
Ueber das Verhalten des Rohrzuckers, Stärkezuckers, Milchzuckers und Mannazuckers zu Kali, Natron, Kalk und Baryt. Von Brendecke.
Ueber die inländ. Zuckerfabrication. Von Bley.

Druckfehler.

In Magnus's Abhandlung über die Ausdehnung der Gase etc. S. 175. Z. 9 u. Z. 16 l. schwefligsaures Kali statt schwefelsaures Kali.

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.

Fig. I.

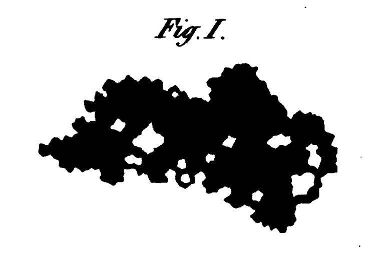


Fig. II.

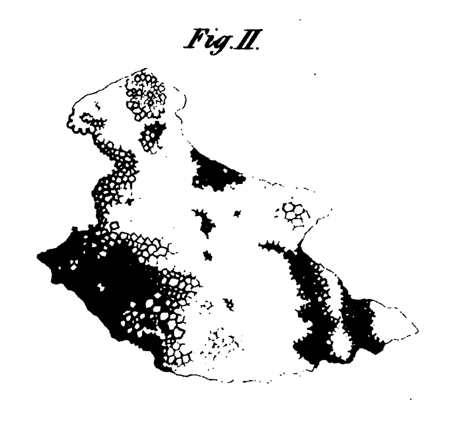




Fig. III.

